

Analýza vín pomocí ICP – MS - stanovení těžkých kovů

Bc. Ivana Horčíčková

Diplomová práce
2017



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí
akademický rok: 2016/2017

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Ivana Horčíčková**
Osobní číslo: **T15247**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Analýza vín pomocí ICP-MS – stanovení těžkých kovů**

Zásady pro vypracování:

1. Prostudujte dostupnou literaturu a informační zdroje vztahující se k zadanému tématu.
2. Provedte optimalizaci přípravy vzorků vín.
3. Koncentrace kovů stanovte pomocí ICP-MS.
4. Naměřená a vypočtená data zpracujte a dosažené výsledky kriticky zhodnoťte.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

Vědecké zdroje zahrnuté v databázích Web of Science, ScienceDirect, SciFinder Scholar, Medline aj.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Lenka Veverková, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání diplomové práce:

3. února 2017

Termín odevzdání diplomové práce:

12. května 2017

Ve Zlíně dne 3. února 2017

doc. Ing. František Buňka, Ph.D.
děkan



prof. Mgr. Marek Koutný, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: Bc. Ivana Horáčková.....

Obor: IOŽP.....

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 12.5.2014..


.....

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídí k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Diplomová práce je zaměřena na stopovou analýzu vín. V této diplomové práci bylo sledováno 20 kovových prvků, přičemž do analýzy byly zahrnuty kovy alkalických zemin, přechodné kovy, nepřechodné kovy a některé polokovy. Pro praktickou část práce bylo vybráno 6 reprezentativních vzorků vín, u nichž proběhla jejich optimalizace přípravy a následná analýza. Analýza byla provedena pomocí instrumentální metody hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Výsledky byly následně zpracovány a porovnány.

Klíčová slova: víno, těžké kovy, hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, pesticidy, matrix efekt, mineralizace.

ABSTRACT

The thesis focuses on a trace analysis of wine. In the thesis, 20 metal elements were traced, including alkaline earth metals, transition metals, non-transition metals and metalloids. In the practical part of the thesis, 6 representative samples of wine were selected with the optimized preparation and afterwards the following analysis was processed. The analysis was worked out by using an instrumental method of mass spectrometry with the induction plasma binding. Subsequently, the results were processed and compared.

Keywords: wine, heavy metals, mass spectrometry with the induction plasma binding, pesticides, matrix effect, mineralization.

Na místě určeném k poděkování, bych chtěla vyjádřit svůj dík, především vedoucí své diplomové práce Ing. Lence Veverkové Ph.D. za její ochotu, věnovaný čas a rady. Dále jí děkuji za poskytnutí materiálů a podkladů potřebných k vypracování této diplomové práce. Následně můj dík patří všem těm, kteří mě během studia vyjádřili podporu a byli tu pro mě v potřebných chvílích.

„Nevěřte všemu, co se vám k věření předkládá: Zkoumejte vše a přesvědčujte se o všem sami!“

Jan Amos Komenský

Prohlašuji, že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 VÍNO	12
1.1 Chemické složení vína.....	12
1.1.1 Alkoholy	13
1.1.2 Sacharidy	13
1.1.3 Dusíkaté látky.....	15
1.1.4 Organické kyseliny.....	14
1.1.5 Polyfenoly.....	16
1.1.6 Minerální látky a kovové kationty ve vínu.....	16
1.1.6.1 Kovy mající technologický význam.....	17
1.1.6.2 Kovy mající zdravotnický význam.....	17
1.2 Autenticita.....	19
1.2.1 Metody používané k měření autenticity.....	19
1.3 Provedené testy a studie analyzující kovové kationty ve víně.....	21
2 HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE S INDUKČNĚ VÁZANÝM PLAZMATEM (ICP -MS)	23
2.1 Princip.....	23
2.1.1 Instrumentace.....	24
2.2 Interference.....	25
2.2.1 Spektrální interference.....	25
2.2.1.1 Izobarický překryv.....	25
2.2.1.2 Interference dvojnásobně nabitých iontů.....	26
2.2.1.3 Tvorba oxidových a hydroxidových iontů.....	26
2.2.1.4 Tvorba polyatomických iontů.....	27
2.2.2 Nespektrální interference.....	29
2.3 Matrix efekt.....	29
2.3.1 Matrix efekt u vína.....	29
2.3.2 Metody úpravy vzorku.....	30
2.3.2.1 Mokrý rozklad.....	30
2.3.2.2 Suchý rozklad.....	31
I PRAKTICKÁ ČÁST	333
3 VZORKY A MĚŘENÍ	CHYBA! ZÁLOŽKA NENÍ DEFINOVÁNA.4

3.1	Charakteristika a úprava vzorků.....	34
3.1.1	Původ vzorků.....	34
3.1.2	Složení pesticidů použitých pro ochranu rostlin.....	36
3.1.3	Mikrovltný rozklad vzorků.....	37
3.2	Laboratorní přístroje a analýza vzorků.....	37
3.2.1	Příprava standardního roztoku kovových prvků.....	37
3.2.2	Příprava kalibračních roztoků.....	38
3.2.3	Příprava ladícího roztoku.....	39
3.2.4	Hmotnostní spektrometr s ICP – Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS.....	39
3.2.4.1	Optimalizace přístroje.....	39
4	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	42
	ZÁVĚR.....	55
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	57
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	60
	SEZNAM TABULEK.....	62
	SEZNAM OBRÁZKŮ.....	63

ÚVOD

Archeologické nálezy dokazují, že vinná réva vznikla velmi pravděpodobně z jejích divokých forem na území dnešního Kavkazu. Doposud nejstarší místo, kde se vyrábělo víno, našli archeologové při svých vykopávkách v roce 2010 v Arménii, přičemž jeho odhadované stáří je na dobu před 6 100 lety. Legendy hovoří, že první vinný nápoj vznikl čistě náhodou a to tak, když člověk sklízel hrozny a část jich zapomněl v kamenném džberu. Po čase ve džberu našel bublinkový nápoj, který vynikal svou svěžestí a chutí, a překonával tak tehdy všechny dostupné nápoje.

Výroba, produkce a prodej vína má v současnosti vzrůstající ekonomický význam. S rostoucí poptávkou a konkurencí se současně zvyšují i nároky na jeho kvalitu. Proto je velká řada vybraných vín opatřena certifikáty a patřičnými oceněními. Vína nejvyšší kvality bývají opatřena i přehledem o přítomnosti těžkých kovů. Kovy jsou do vína dodávány především z půdy, na které vinná réva roste a na základě jejich obsahu a vybraných prvcích je možné určit lokalitu, z které víno pochází. Základem pro sledování tzv. autenticity vína, je tedy jeho prvkové složení, které je dáno jeho geografickým původem. Dále je přítomnost těžkých kovů ovlivněna použitím pesticidů, které obsahují prvky jako je arzen, měď, olovo či zinek, tedy těžké kovy, a celkovou úrovní znečištění okolního životního prostředí. Vysoké koncentrace těchto toxických látek negativně ovlivňují zdraví člověka a při častém vystavování se těmto látkám mohou ohrozit i jeho život. Velký vliv také mají na organoleptické vlastnosti vín.

Cílem této diplomové práce bylo stanovení vybraných kovových iontů ve vzorcích vína. Dále bylo zjištěno přesné chemické složení pesticidů, které byly použity k ochraně révy vinné ve vinici, a následně bylo provedeno zhodnocení, nakolik ovlivňují použité ochranné chemické prostředky výsledné koncentrace kovových iontů ve vínu.

Pro sledování těžkých kovů ve vzorcích vína byla v této práci použita metoda hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP – MS). Metoda ICP – MS je významná pro svou možnost detekovat velmi malé, stopové koncentrace prvků, včetně jejich izotopů a určit tak tzv. otisk pro konkrétní víno.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 VÍNO

Víno je alkoholický nápoj, který se získává fermentací, tedy alkoholovým kvašením vinného moštu. Jedná se o složitou komplexní směs, která se skládá převážně z vody, alkoholů, organických kyselin, sacharidů a polyfenolických látek. Kromě těchto majoritních složek, obsahují vína i spoustu jiných látek, které ovlivňují jejich aroma, chuť, texturu a celkovou kvalitu. Složení vína a jeho charakter tedy ovlivňuje velké množství faktorů. Mezi tyto faktory patří samotný výběr odrůdy, způsob pěstování révy vinné ve vinohradu, geografické podloží a klima, kde je víno pěstováno. Hlavní kořeny révy vinné prorůstají až do hlubších vrstev půd a dostávají se tak na matečnou horninu, tzn. geologické podloží vinice. Z těchto důvodů se předpokládá, že především půda ovlivňuje mineralitu a prvkové složení vína. Důležitým faktorem je výběr vinných kmenů kvasinek použitých v procesu fermentace a použité vinařské technologie, během jeho výroby. [1,2]

Obliba vína a jeho konzumace celosvětově neustále stoupá. Jedním z důvodů je zajištění i jeho příznivý vliv na krevní oběh. Konzumenti užívající víno v přiměřeném množství, trpí podstatně méně nemocemi krevního oběhu a u těchto osob se snižuje pravděpodobnost výskytu infarktu. Tato skutečnost se zdůvodňuje přítomností antioxidantů látek ve víně, a to především flavonoidů - resveratrolu, quercetinu a katechinu. Dále do této skupiny patří fenolkarbové kyseliny, jako - gallová, kumarová nebo protokachetová. Tyto látky zabráňují zanášení cévních stěn tzv. inkrustacemi, potlačují vznik krevních sraženin a v konečném důsledku, dokážou již vzniklou sraženinu rozpouštět. Pomáhají redukovat vznik oxidizovaného lipoproteínu, který právě způsobuje vznik trombóz. Víno také příznivě působí na zažívací trakt, a to podporou tvorby žaludečních kyselin a trávicího enzymu - pepsinu. [3,4]

1.1 Chemické složení vína

Z analytického hlediska je víno velmi složitou matricí, kyselý roztok vody a alkoholu, v kterém jsou přítomny různorodé látky o různém obsahu a o rozdílných koncentracích. Právě množství a poměr těchto látek vytváří vzájemný soulad a udávají vínu jeho charakteristické vlastnosti a chuť. Víno mohou ovlivňovat i jiné, nežádoucí faktory, jako jsou sraženiny, zákal, přítomnost těžkých kovů, nebo vyšší obsah těkavých látek, které mění jeho vůni a chuť. Je tedy nutné znát a kontrolovat přesné chemické složení tohoto nápoje. [5,6]

1.1.1 Alkoholy

Hlavní složkou, po vodě, která se nachází ve víně v největším zastoupení a je významným prostředím pro průběh chemických reakcí látek, které probíhají v průběhu zrání bobulí, fermentace a výroby vína, je etanol. Etanol je jedním z produktů fermentace cukrů vinnými kvasinkami. Tuto reakci lze obecně vyjádřit Gay-Lussacovou rovnicí:



Množství etanolu, které při produkci vína vznikne, přímo souvisí se stavem zralosti hroznů, klimatických podmínkách, sluneční expozici a druhu použitých kvasinek. Je důležitým jakostním kritériem.

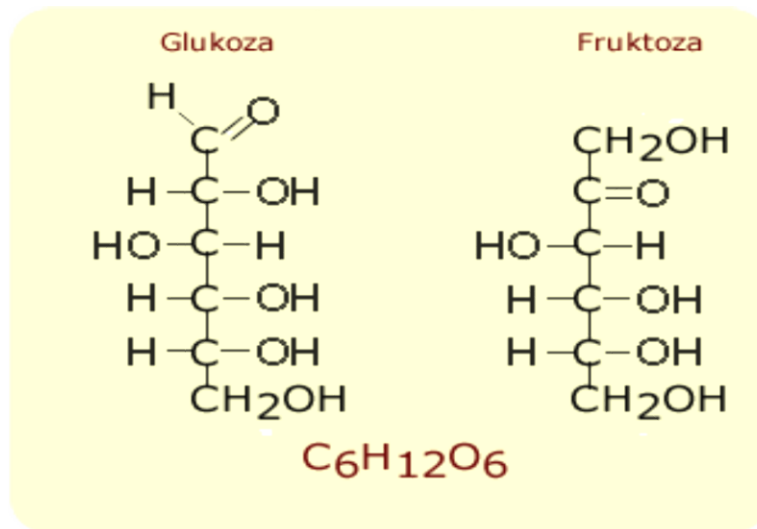
Velmi významným alkoholem je vícesytný cukerný alkohol glycerol. Jeho tvorba souvisí především s charakterem kvasinek, teplotou, šířením, okysličováním a vzniká z cukrů na počátku fermentace. Dalo by se předpokládat, že vzhledem ke své povaze, glycerol přispívá ke sladkosti vín, ale není tomu tak. Glycerol nejvíce přispívá k jemnosti a plnosti vín.

Další alkohol, který je přítomný ve víně, avšak jako nežádoucí, je metanol. Přítomnost metanolu souvisí s hydrolýzou pektinů, za kterou jsou odpovědné enzymy hroznů během fermentace. Metanol není produktem alkoholového kvašení a jeho množství je přímo závislé na délce macerace sklizených bobulí.

Mezi další alkoholy, které jsou přítomné ve víně, patří např. propan-1-ol, 2-metylpropan-1-ol, 2-metylbutan-1-ol, 3-metylbutan-1-ol. Přibližně bylo ve víně identifikováno více než třicet alkoholů, většina z nich však ve velmi malém či stopovém množství. [4,7]

1.1.2 Sacharidy

Nejvýznamnějšími zástupci ze skupiny monosacharidů, které jsou přítomny ve víně je glukóza (tzv. hroznový cukr) a fruktóza (tzv. ovocný cukr). Oba tyto cukry se během fermentace přeměňují odlišnou rychlostí, jejich koncentrace jsou ve většině hroznových moštů vyrovnány, během fermentace se ale zvyšuje obsah fruktózy. Tato skutečnost je způsobena tím, že fruktóza je pro kvasinky hůře rozložitelný cukr a proto během procesu kvašení dávají kvasinky přednost glukóze. [6]



Obr. č. 1 Fischerova projekce - vzorec glukózy a fruktózy

Další cukr, který je možné nalézt ve víně, avšak v malých koncentracích, je sacharóza. V bobulích hroznů se vyskytuje v bezvýznamném množství a během fermentace je rozložena na fruktózu a glukózu. Přesto ji některá vína obsahují, a to z toho důvodu, že vinařský zákon dovoluje její přidání při zvyšování cukernatosti moštů. Neplatí pro jakostní vína s přívlastkem, kde je zvyšování cukernatosti zakázáno. [6,8]

Zbytkovými cukry, jsou myšleny cukry nezakvašené, které zůstaly ve víně po ukončení fermentace. Zde můžeme zařadit pentózy (L-arabinóza, L-rhamnóza, D-xylóza, D-ribóza) a nezakvašené množství glukózy a fruktózy. Ve vínech je nacházíme v nezanedbatelném množství (0,5 – 1,0 g.l⁻¹) a výrazně tak ovlivňují chuť a výsledky analytického stanovení celkových cukrů. [7]

Vedle monosacharidů, jsou ve víně přítomné také polysacharidy. Jedná se o látky, složené z více než 10 monosacharidových jednotek, které jsou spojeny glykosidickými vazbami. Je možné se setkat s pojmem koloidní sacharidy a to díky tomu, že vytváří ve víně podstatnou část koloidních sloučenin, ovlivňující jeho čistotu, chuťovou plnost a stabilitu. Obsah jednotlivých polysacharidů souvisí s odrůdou, s vyzrálostí a zdravotním stavem bobulí a se způsobem uchovávání vína. Do polysacharidů řadíme především pektinové látky (pektiny, pektinové kyseliny, pektinové polysacharidy), glykoproteiny a polysacharidy, které produkují mikroorganismy přítomné ve víně. [4,7]

1.1.3 Dusíkaté látky

Ve vínech jsou dusíkaté látky zastoupeny v anorganické formě, jako amonné ionty a v organické formě, kterou představují aminokyseliny, biogenní aminy, vitaminy a bílkoviny. Obsah těchto látek slouží především jako výživa pro kvasinky ve vinném moštu, kde jsou brány jako nejvýznamnější amonné ionty a volné asimilovatelné aminokyseliny. V průběhu zpracování moštu, vzniká biochemickými přeměnami aminokyselin velké množství organolepticky významných látek. Aminokyseliny jsou tedy zásadní, pro vznik aromatických látek ve vínu (esterů a vyšších alkoholů), které mají rozhodující vliv na sensorické vlastnosti vína. [2]

1.1.4 Organické kyseliny

Jak již bylo zmíněno, víno je kyselým nápojem, ve kterém se přirozeně vyskytují organické kyseliny. Mezi nejvýznamnější vyskytující se organické kyseliny, které nejvýrazněji ovlivňují jeho chuťové vlastnosti, patří kyselina vinná, kyselina jablečná a kyselina mléčná.

Kyselina vinná patří mezi nejsilnější, nejstabilnější kyseliny nacházející se ve víně a její vyšší obsah může způsobovat kyselou, ostrou chuť vína. Může se vyskytovat ve třech optických izomerech a to jako, L – kyselina vinná, D – kyselina vinná a jako kyselina meso – vinná, přičemž volně v přírodě se nejvíce vyskytuje L – kyselina vinná. Při kvašení ji nenapadají přítomné mikroorganismy. Kyselina vinná je zodpovědná za tvorbu tzv. vinného kamene, a to reakcí s draselnými ionty. Reakce vede k tvorbě hydrogenvinanu draselného, jehož vysrážením vzniká krystalický zákal, objevující se na dně lahve. Je nutné si uvědomit, že jde o přirozený proces, který nesnižuje kvalitu vína.

Kyselina jablečná, je dikarboxylová organická kyselina, vyznačující se svou trpkou, jablečnou chutí. Její obsah je především závislý na vyzrálosti hroznů při zpracování vína. Na rozdíl od vinné kyseliny, je nestabilní a může být velmi lehce zpracována přítomnými mikroorganismy.

Za přítomnost kyseliny mléčné je zodpovědná bakteriální přeměna, anaerobní kvašení kyseliny jablečné na mléčnou. Kyselina mléčná tedy vzniká jako produkt tzv. jablečno – mléčné fermentace. Cílem procesu je přeměna kyseliny jablečné v chuťově jemnější, stabilnější kyselinu mléčnou.

Mezi další zástupce organických kyselin patří kyselina glukonová, která je indikátorem hnilobného napadení hroznů, podobně jako kyselina octová. Dále je to kyselina citronová, nacházející se ve velmi malém množství a kyselina jantarová, která je vedlejším produktem alkoholové fermentace a ve vínu je zodpovědná za tzv. terroir. [3,9]

1.1.5 Polyfenoly

Strukturu a barvu vína nesou fenolové sloučeniny, látky, jejichž molekula obsahuje jedno nebo více fenolových jader. Obecně je to velká řada těchto látek špatně rozpustných ve vodě, ve víně jsou ale rozpuštěny v alkoholu a chráněny ostatními látkami. Vytvářejí rozdíl mezi červenými a bílými víny. Platí, že červené vína mají vyšší obsah fenolických látek, a to 800 - 4000 mg.l⁻¹. Bílé vína mají tento podíl daleko nižší, pohybuje se mezi 200 - 500 mg.l⁻¹.

Z chemického hlediska je lze rozdělit do 5 skupin:

- Antokyany – dávající červenou barvu červeným vínům.
- Flavony – žluté až jemně oranžové barvivo vína.
- Fenolické kyseliny a katechyny – bezbarvé látky, kyselina benzoová a kyselina skořicové. Katechyn je látka s silným antioxidačním účinkem.
- Exogenní třísloviny – třísloviny, které se do vína dostanou jeho zráním v dřevěných sudech a nejsou tak jeho přirozenou součástí. Z toho vyplývá, že zanedbatelné pro výrobu vína není ani dřevo, které se použije pro výrobu vhodných sudů.
- Kondenzované třísloviny – substance, které ve vínu vyjadřují jeho hořkost, trpkost a svíravost. Vlastnosti těchto látek souvisí s jejich schopností polymerizovat. [3,10]

1.1.6 Minerální látky a kovové kationty ve víně

Víno obsahuje poměrně velké množství cenných minerálních látek a stopových prvků. To, jaké minerály jsou ve víně rozpuštěny, ponejvíce ovlivní půda, klimatické podmínky v daný rok pěstované vinné révy a geologické podloží, na kterém vinná réva roste. Každá půda má svůj vlastní, typický charakter a stejně je tomu i u vinné révy, která z ní živiny a minerály svými kořeny získá a tedy i u vína, jakožto výsledného produktu. Obsah minerálních látek souvisí také s chemickým hnojením révy vinné. Čím více bude réva vin-

ná chemicky ošetřována pesticidy a různými agrochemikáliemi, tím se přirozeně celkový obsah minerálních látek a toxických kovů ve víně zvýší. Zdrojem toxických kovů může být i nedodržení správných technologických a zpracovatelských postupů, či použití vadné techniky u závěrečného zpracování vína. [11]

Kovy přítomné ve víně se z hlediska vinařství dají rozdělit na dvě skupiny:

- kationty, které mají především technologický význam (K, Ca, Mg, Fe, Na)
- kationty, mající především význam zdravotnický (Pb, Mn, Hg, Cd, Cr, Ni, a ostatní těžké kovy)

1.1.6.1 Kovy mající technologický význam

Jedním ze základních prvků nacházejícím se v zemské kůře a tedy i ve vínu je draslík, patřící také mezi základní růstové prvky kvasinek. Draslík je nejčastěji přítomný ve formě rozpustných solí, s výjimkou hydrogenvinanu draselného. Množství draslíku závisí na ročních srážkách a půdním složení. Jeho vysoký obsah může znepříjemnit chuť vína a způsobit zákal málo rozpustnými sloučeninami.

Další technologicky významný prvek, hořčík, má význam především z hlediska kvasného procesu a je důležitým prvkem, udržující biochemickou rovnováhu lidského těla. Pokud má vinná réva při svém růstu a zrání nedostatek hořčíku, může dojít ke snížení úrody a celkové kvality vína.

Je-li ve vínu vyšší obsah železa, který může být způsobený např. používáním železných zařízení při výrobě vína, projeví se tvorbou koloidního zákalu. Vysoké obsahy železa lze z vína odstranit čířením. Přibližně totéž platí pro měď, přičemž měď se z pravidla vyskytuje v nižších koncentracích.

Sodík podporuje ve vínu tvorbu aromatických sloučenin, barevných a chuťových složek. [12]

1.1.6.2 Kovy mající zdravotnický význam

Kvalita životního prostředí, konkrétně míra jeho znečištění ponejvíce ovlivňuje následný obsah toxických prvků v půdě. Toxickými prvky, které negativně ovlivňují lidské

zdraví a mohou pro konzumenta představovat zdravotní riziko, jsou např. olovo, kadmium, chrom, rtuť či arsen. [13]

Olovo je toxický kov, který má schopnost se v organismu akumulovat. Běžně se vyskytuje ve všech složkách životního prostředí, v půdě, ve vodě i v atmosféře. Do lidského organismu se dostává především z potravy, kde se kumuluje v ledvinách a v játrech, následně se při dlouhodobých expozicích hromadí v kostech. Důsledkem chronické otravy olovem se v červených krvinkách snižuje hemoglobin a nastává anémie a poškození centrálního nervového systému. Ve víně je maximální přípustná koncentrace $150 \mu\text{g.l}^{-1}$, kterou stanovil International Organisation of Vine and Wine – OIV (Mezinárodní organizace pro révu a víno).

Dalším, poměrně vysoce toxickým kovem je kadmium. V lidském organismu se hromadí ponejvíce v ledvinách, játrech, způsobuje edém plic a je inhibitorem mnoha enzymů. U kadmnatých iontů byl prokázán teratogenní a mutagenní účinek, mohou způsobovat mutace na genomové a chromozomové úrovni a je zařazen mezi karcinogeny. OIV stanovila pro kadmium ve víně maximální přípustnou koncentraci $10 \mu\text{g.l}^{-1}$. [14, 15]

Chrom, v oxidačním stupni Cr^{III} , se běžně vyskytuje v životním prostředí a je významným prvkem, který se podílí na zpracování, čili metabolismu bílkovin, sacharidů a lipidů v těle. Jeho nedostatek může v organismu způsobit zhoršenou glukózovou toleranci a dochází tak k trvalému zvýšení hladiny glukózy v krvi, k tzv. hyperglykémii. Nedostatek chromu má tedy přímou souvislost se vznikem onemocnění diabetes mellitus. Při vystavení se vysokým dávkám chromu v oxidačním stupni Cr^{VI} dochází ke zvýšení vzniku rakoviny plic. Cr^{VI} je klasifikován jako karcinogen. Pokud se Cr^{VI} dostane do organismu orální cestou, díky svému silnému oxidačnímu působení může poškodit organismus a způsobit žaludeční potíže, křeče či může dojít k trvalému poškození ledvin a jater.

Dalším zdravotnický významným kovem je rtuť, která je jediným kovem, který je při normální teplotě tekutý. Toxicitu rtuti ovlivňuje z velké části její rozpustnost ve vodě. V životním prostředí se mohou vyskytovat její reaktivní anorganické formy i její nereaktivní komplexy organických a anorganických forem. Primárními orgány, které poškozuje, jsou ledviny, které jsou poškozeny převážně při chronických otravách rtutí, dále pak může dojít k poškození mozku a celé centrální nervové soustavy (CNS). V CNS dochází k její oxidaci z Hg^0 na Hg^{II} a následně k její kumulaci. Díky její schopnosti interferovat se skupinami SH, ji lze v organismu prokázat v nehtech a ve vlasech. Zvláště nebezpečné jsou pak

organokovové sloučeniny jako methylrtuť (CH_3Hg^+), které jsou lipofilní. Tyto sloučeniny jsou vysoce toxické a vykazují značnou neurotoxicitu.

Arsen, tzv. metaloid, má vlastnosti kovů i nekovů. Jeho toxické účinky jsou známé již po staletí. Arsen je zařazen do skupiny lidských karcinogenů a mutagenních látek. V životním prostředí nepodléhá degradaci a vykazuje značnou mobilitu, má poměrně velkou schopnost kumulace v potravních řetězcích. Běžně se vyskytuje v půdě, nejčastěji jako $(\text{AsO}_4)^{-\text{III}}$, nebo $(\text{AsO}_2)^-$, v ovzduší a ve vodních sedimentech. Arsen jako elementární prvek nevykazuje toxické vlastnosti, toxické jsou jeho sloučeniny. Přičemž arsen vyskytující se v sloučeninách v oxidačním stavu As^{III} má až 20 krát toxičtější účinky než As^{V} . Z hlediska karcinogenity jsou ale nebezpečnější sloučeniny, kde zaujímá arsen oxidační stav As^{V} . Tento prvek je vysoce kumulativní látkou, ukládající se v ledvinách, játrech či ve vlasech. Může způsobovat dermatologické potíže, podporovat tvorbu ekzémů a poškozovat CNS. Pro arsen stanovila OIV maximální přípustný limit obsažený ve víně $200 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. [14, 15]

1.2 Autenticita

Autenticita, ve vinařství nazvána jako „terroir“, vyjadřuje pravost, ryze a původnost vín. Terroir je považován za jeden z důležitých faktorů u určování kvality vína, především v kontextu evropského vinařství. Je možné jej formulovat na základě geologického podloží vinice, půdy a klimatu daného místa. Terroir zahrnuje i lidský vliv a to výběrem odrůdy, ochrannou révy vinné a veškerými pracemi, které jsou ve vinici prováděny. Lze říci, že jde o ucelený koncept, který poukazuje na příslušné vlastnosti vína, které jsou určeny jeho geografickým původem a charakteristickou výrobou vína v určitých vinařských oblastech.

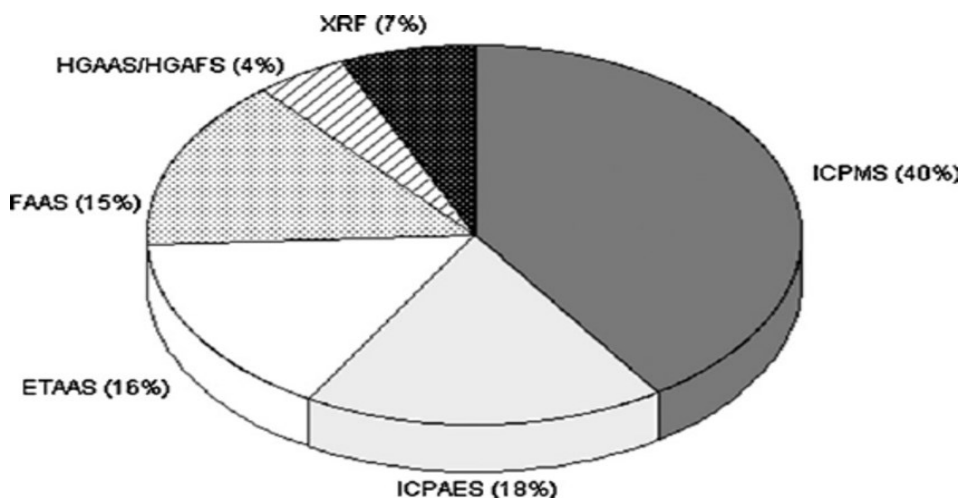
Vinné složky jako etanol, oxid siřičitý, sacharidy, organické kyseliny nebo nežádoucí těžké kovy či parametry barvy, pH a chuti jsou přísně hlídány pověřenými organizacemi a patřičnými směrnici, které jsou vydány příslušnými státními orgány. Tyto směrnice zahrnují oficiální senzorické stanovení a chemickou analýzu vín. Zabraňují tak možnému falšování vína, ohrožování jeho autentičnosti a zabezpečují, že se ke konzumentovi dostává kvalitní, věrohodný a bezpečný produkt. [16]

1.2.1 Metody používané k určení autenticity

Senzorické stanovení, nejstarší metoda sloužící ke stanovení pravosti vína, prováděné vyškolenými odborníky, neumožní zcela a přesně určit jeho původ. K přesnému identifi-

kování látek a k provedení chemické analýzy se používají instrumentální analytické metody. Dnes je již aplikována celá řada moderních, analytických metod. Metody, které se k určení používají, jsou rychlé a dokážou detekovat i velmi nízké, stopové koncentrace prvků, které mohou být pro konkrétní víno tzv. otiskem. Analýza vín je převážně založena na stanovení aminokyselin, stabilních izotopů a těkavých látek. K určení přesného původu vína, je také nutné sestavení jeho minerálního profilu, tedy stanovení obsahu konkrétních minerálních látek obsažených ve vínu. K tomuto stanovení se používá tzv. stopová, elementární, prvková analýza.

Mezi metody, které jsou vhodné pro určení autenticity a pro elementární analýzu vína patří hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP – MS), atomová absorpční spektrometrie (AAS), atomová emisní spektrometrie (AES), atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP – AES), infračervená spektrometrie (IR), nukleární magnetická rezonance (NMR) a plynová chromatografie (GC). [5,17]



Obr. č. 2 Atomové spektrální techniky využívané pro elementární analýzu vína^[18]

V Obr. č 2 je znázorněn diagram vyjadřující použití atomových spektrálních technik, určených pro elementární analýzu vín, které jsou v literatuře uváděny od roku 2 000. Mezi nimi, je nejvíce referencí zaměřeno na ICP – MS, následuje ICP – AES, elektrotermická atomová absorpční spektrometrie (ET-AAS) a plamenová atomová absorpční spektrometrie (F-AAS). Následují méně populární techniky, jako hydridová atomová absorpční spektrometrie (HG-AAS), hydridová atomová fluorescenční spektrometrie (HG-AFS) a XRF. [18]

1.3 Provedené testy a studie analyzující kovové ionty ve víně

V roce 2008 našli britští vědci z Kingstonské university v Londýně potenciálně nebezpečné koncentrace kovových iontů ve více než 100 druzích červených i bílých vín, pocházejících z 12 zemí světa. Vína, v kterých v rámci výzkumu byly nalezeny vysoké koncentrace vanadu, mědi a manganu pocházely ze zemí Rakouska, České republiky, Francie, Německa, Řecka, Maďarska, Jordánu, Makedonie, Portugalska, Srbska, Slovenska a Španělska. Vína ze tří dalších zemí - Argentina, Brazílie a Itálie - neobsahovaly rizikové hladiny kovů. Vědci uvedli, že vína obsahují takové koncentrace vanadu, mědi a manganu, které překračují zdravotní normy stanovené Environmental protection agency (EPA). [19]

V roce 2009 vědci z univerzity v Kapském městě (JAR) provedli studii, která se zaměřila na těžké kovy přítomné v potravinách, jakož i v alkoholických nápojích. Autoři připouští, že mírná konzumace vína, a to především červeného vína, má určité zdravotní výhody. Určité obavy tedy způsobilo zjištění, že v některých vínech z evropských zemí, a to především Slovenska a Maďarska našly vysoké koncentrace těžkých kovů. Stejní autoři našli také velkou řadu potenciálně toxických, kovových iontů, jako např. vanadu, niklu, kadmia, právě v červeném vínu ve srovnání s pivem či jablečným moštem. Ve své studii tedy uvádějí, že takovéto víno může mít potenciálně toxické účinky na zdraví pro ty, kteří jsou vystaveni dlouhodobé expozici a konzumují nejméně 250 ml červeného vína denně. [20]

V roce 2015 se odehrál v Kalifornii, ve Spojených státech amerických (USA) skandál, týkající se nalezeného arsenu v červených i bílých vínech. Denverská testovací laboratoř zabývající se testováním alkoholických nápojů měla v cca. 1 300 lahvích vína nalézt arsen, jehož koncentrace byly větší, než povoluje EPA pro jeho koncentrace v pitné vodě, která je stanovena $10 \mu\text{g.l}^{-1}$. V USA ovšem nejsou stanoveny normy, týkající se povoleného množství arsenu ve víně, a zajisté není možné posuzovat víno stejně jako pitnou vodu. Spor mezi denverskou laboratoří a Wine Institute byl v roce 2016 rozhodnut ve prospěch kalifornských vinařství, jejichž vína byla označena za bezpečná se závěrem, že vína pocházející z jakékoliv části světa mohou obsahovat stopové množství arsenu. Například pro Evropská vína platí, že maximální množství arsenu nesmí překročit koncentraci $200 \mu\text{g.l}^{-1}$. [21]

V rámci diplomové práce na VUT v Brně, sledovala Bc. Iva Hajdučková v letech 2012/2013 ve vínech pocházejících z České republiky, z moravských a českých vinařství,

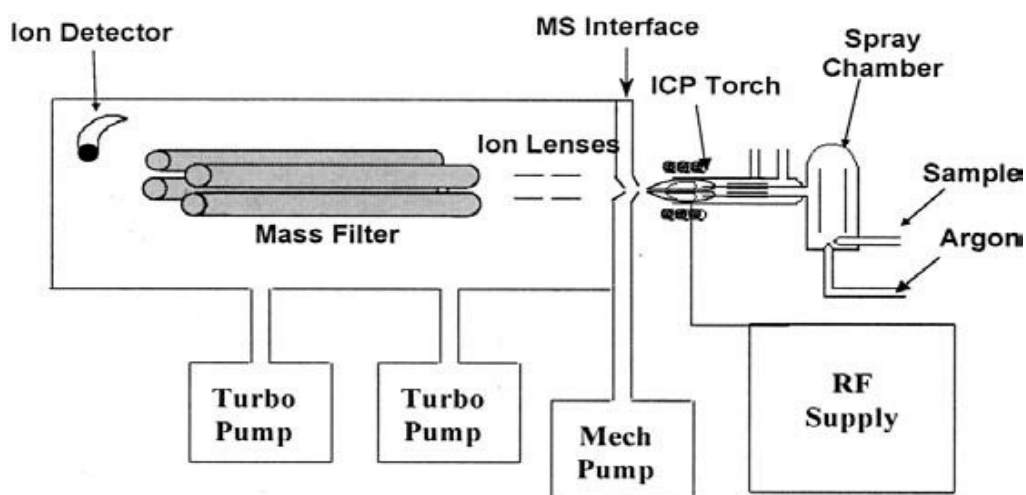
toxické prvky kadmium, olovo, měď, zinek, nikl a chrom. Výsledky práce ukazují na to, že české a moravské vinařství je velmi kvalitní a na vysoké úrovni. Ani v jednom ze 45 analyzovaných vzorcích různých druhů vín nebyla nalezena taková koncentrace, která by překračovala legislativní limit. [22]

2 HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE S INDUKČNĚ VÁZANÝM PLAZMATEM (ICP – MS)

Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, označována zkratkou ICP – MS, je moderní analytická metoda, která slouží ke stanovení jednotlivých prvků obsažených v analyzovaném vzorku, a to ve stopových až v ultrastopových koncentracích. Je to technika umožňující rychlou, elementární a současně víceprvkovou analýzu. ICP – MS má vynikající detekční schopnosti a vysokou citlivost zejména pro prvky vzácných zemin. Je tudíž vhodnou metodou k ověřování autenticity vín podle jejich geografického původu za předpokladu, že půda obsahuje určité množství minerálních prvků a tyto prvky se ve vinařských oblastech a regionech liší. Obecně, lze ICP – MS využít ve všech oblastech prvkové analýzy: analýza kontaminantů v potravinách, multielementární stopovou analýzu vzorků pocházejících ze životního prostředí, charakterizaci minerálů a hornin, v biologických aplikacích (rozbory organických tkání a tekutin) či v medicíně. [23,24]

2.1 Princip

ICP (Inductively Coupled Plasma) je iontový zdroj, který zajistí ionizaci prvků vzorku, tedy slouží k převedení neutrálních molekul analytu na nabitě částice - ionty. Vzniklé ionty jsou pak dále vedeny přes interface do hmotnostního analyzátoru (MS), kde dochází k jejich separaci podle jejich m/z a následné detekci a vyhodnocení. [25]



Obr. č. 3 Schéma ICP – MS

2.1.1 Instrumentace

Kapalný vzorek je nejdříve přeměněn tzv. zmlžovačem a mlžnou komorou na jemný aerosol. Vznik aerosolu je zajištěn kinetickou energií argonu, který je použit jako pracovní plyn a vytéká z trysky vyšší rychlostí, než je rychlost proudění kapaliny. Aerosol je dále vnášen do plazmové trubice, kde se nachází ve vysokofrekvenčním elektromagnetickém poli, které je vytvářeno indukčními cívkami argonové plazma. Argonové plazma je z pravidla udržováno o teplotě 6 000 – 10 000 K. Plazma je ionizovaný plyn obsahující dostatečnou koncentraci elektricky nabitých částic, počet kladných a záporných iontů je zde stejný a je to soustava, která je elektricky vodivá a nevykazuje žádný elektrický náboj.

Dále dochází k vysušení aerosolu, jeho odpaření a následné ionizaci a atomizaci. V ICP je více jak 50 prvků ionizováno přednostně do tzv. 1 stupně z více jak 90 %, ionizace do 2. stupně v ICP probíhá, ale podstatně méně. Ionty, které vznikly v plazmě, vstupují do tzv. interface (rozhraní). Rozhraní je tvořeno dvěma kónusy udržovanými ve vakuu vakuovými pumpami. Ionty jsou vedeny z atmosféry skrz otvor prvního kónusu (sampler cone) do oblasti s tlakem, který dosahuje řádově až stovek pascalů. Tok iontů dále prochází otvorem druhého kónusu (skimmer cone) a vytváří iontový paprsek. Principem je efektivní oddělení toku argonu od toku iontů. Ionty po projití interfacemi putují do iontové optiky a následně do hmotnostního analyzátoru. [23,25]

Iontová optika skládající se z elektrostatických čoček slouží k řízení toku iontů, jejich transportu, separaci a také zajišťuje vstup iontů do hmotnostního analyzátoru. Nejjednodušší ICP – MS systémy využívají pouze jednu čočku, více komplexní systémy mohou využívat až 12 elektrostatických čoček.

Ionty přivedené na hmotnostní analyzátor jsou zde děleny v plynné fázi za stavu vysokého vakua (10^{-3} – 10^{-11} Pa) dle poměru jejich hmotnosti a náboje (m/z). Dle využití fyzikálních jevů lze rozlišit několik typů analyzátorů.

Kvadrupólový analyzátor (Quadrupole), jehož principem je převedení iontů do středu osy kvadrupólu, následná oscilace iontů, kdy v daný čas pro určitý poměr stejnosměrného napětí/amplitudy (U/V) jsou oscilace stabilní jen pro některý ion s určitou hodnotou m/z , který dále prochází a je veden k detekci. Díky plynulé změně hodnot veličin U/V , dochází k postupnému propouštění všech iontů na detektor.

Na výrazně podobném principu funguje Iontová past (Ion Trap), kdy jsou ionty pulzně přivedeny do iontové pasti, kde dochází k jejich zachycení za pomoci plynu helia,

keré třením napomáhá k brzdění pohybu iontů a k jejich semknutí. Následně dochází k postupnému vypuzení změnou nastavení veličin iontů na detektor. Analyzátor doby letu (Time – of – Flight), také nazván jako pulzní hmotnostní analyzátor, urychluje vstup iontů velmi krátkým pulzem do analyzátorové trubice, kde je následně měřen čas (ns - μ s) doletu iontů k detektoru, podle čehož je určena jejich výsledná m/z.

Lze tedy konstatovat, že hmotnostní analyzátoy umožňují rozdělit v čase nebo prostoru směsi iontů o různých hmotnostech.

Ionty rozdělené v hmotnostním analyzátoru jsou vedeny na detektor, který převede proud dopadajících iontů na proud elektronů, který je zpravidla zesílen zesilovačem a odpovídá koncentraci analytu ve vzorku. Detektor tedy poskytuje analogový signál, který je úměrný počtu dopadajících iontů a je následně veden do vyhodnocovacího PC. Jako detektory jsou v hmotnostní spektrometrii používány ponejvíce elektronové násobiče, oblíbeny pro svou vysokou citlivost, avšak s nízkou životností, (v literatuře se uvádí jeden rok), detektory s konverzní dynodou a fotonásobičem, které jsou rovněž velmi citlivé, ale jejich životnost je podstatně větší, (až 5 let), a tzv. Faradayovy klece, což jsou jednoduché detektory, které tvoří konverzní dynoda miskovitého tvaru, která je potažena oxidem beryllnatým (BeO). [23,25,26]

2.2 Interference

Interference je jev, kdy dochází k vzájemnému ovlivňování a především ke změně signálu analytu, který je obsažen ve vzorku a je způsoben rušícím prvkem tzv. interferentem. V ICP – MS se setkáváme s dvěma hlavními typy interferencí, a to spektrálními interferencemi a nespektrálními interferencemi.

2.2.1 Spektrální interference

Spektrální interference, které nastávají u analytické metody ICP – MS je především izobarický překryv, interference dvojnásobně nabitých iontů, tvorba oxidových a hydroxidových iontů a tvorba polyatomických iontů [26]

2.2.1.1 Izobarický překryv

Typ spektrální interference, který nepatří mezi závažné a jeho odstranění je poměrně snadné a je možné matematickou korekcí. Nastává tehdy, kdy jsou přítomné izotopy dvou prvků s téměř stejnou hmotností. I když se hmotnost dvou izotopů nemůže vzájemně

nikdy rovnat, lišit se mohou v takovém řádu, které jsou pro hmotnostní analyzátor nepochytilelný. Odstranění matematickou korekcí je myšleno odečtení alikvotní části signálu interferujícího iontu od signálu analytu. Alikvotní část je zajištěna signálem jiného iontu interferujícího prvku. Měří se tedy současně intenzita jiného signálu, jiného izotopu, interferujícího prvku. [25]

2.2.1.2 Interference dvojnásobně nabitých iontů

Velká část ionizačních procesů při tvorbě plazmatu probíhá do prvního stupně, současně ale také dochází k částečnému vzniku dvojnásobně nabitých iontů. Jelikož jsou v hmotnostním analyzátoru ionty děleny podle jejich poměru m/z , dvojnásobně nabitý ion např. kvadrupólový analyzátor stanovuje jako jednonásobně nabitý ion s poloviční hmotností.

U prvků, které mají ionizační potenciál do druhého stupně nižší než 14 eV lze říci, že je ionizace do druhého stupně významná. Do této skupiny lze zařadit všechny kovy vzácných zemin, kovy alkalických zemin (vápník, bariem, stroncium) a některé přechodné prvky (scandium, titan či zirkonium). U prvků hořčíku, olova, germania, manganu, vanadu, hafnia a niobu, které mají ionizační potenciál do druhého stupně 14 – 16 eV platí, že je ionizace do druhého stupně méně významná. Pro ostatní prvky je ionizace do druhého stupně poměrně bezvýznamná.

Tvorbu dvojnásobně nabitých iontů ponejvíce ovlivňuje a zvyšuje průtok plazmového plynu (argonu) zmlžovačem, kdy při jeho snížení se zvyšuje stupeň ionizace a zvýšeným radiofrekvenčním příkonem do plazmatu, který také zvýší ionizaci iontů do druhého stupně.

2.2.1.3 Tvorba oxidových a hydroxidových iontů

Tvorba oxidových a hydroxidových iontů je zařazena mezi závažnější typ interference. Tyto interference ponejvíce zatěžují prvky vzácných zemin a v některých případech mohou znemožnit jejich stanovení.

Vznik ovlivňuje především nedokonalá atomizace, reakce atomů kovů se vzdušným kyslíkem nebo kyslíkem pocházejícím z rozpouštědla (disociace vody), která je použita jako základní činidlo při přípravě vzorků. Nejvíce se jedná o vznik monooxidů a monohydroxidů.

Tvorbu oxidových a hydroxidových iontů lze zamezit pomocí desolvatace aerosolu, snížením průtoku a přidáním dusíku do plazmatu, který snižuje obsah oxidových iontů.

2.2.1.4 Tvorba polyatomických iontů

Vznik polyatomických iontů je také řazen mezi závažnější typ interferencí, který je zapříčiněn sloučením dvou nebo více různých druhů atomických iontů. Výsledná hodnota m/z těchto iontů je stejná jako výsledná hodnota m/z iontů analyzovaného prvku. Ke vzniku polyatomických iontů vede především spojení iontů plazmového plynu s ionty, které jsou přítomné v matrici analyzovaného vzorku a které ovlivní nastavení parametrů plazmatu a zmlžovače (příkon a průtok plynu), geometrie vstupních kónusů, ale také spojení iontů s kyslíkem z okolního vzduchu.

Ve všech hmotnostních spektrech pocházejících z ICP – MS je tedy možné najít polyatomické ionty argonu, kyslíku, vodíku a dále pak dusíku, který může být dodáván z okolního vzduchu stejně jako kyslík a je přítomný z důvodu použití kyseliny dusičné jako chemického činidla při přípravě vzorků. [25, 28]

Tab. č. 1 Příklady polyatomických interferencí [31]

Izotop	Matrice	Interference
$^{39}\text{K}^+$	H_2O	$^{38}\text{ArH}^+$
$^{40}\text{Ca}^+$	H_2O	$^{40}\text{Ar}^+$
$^{56}\text{Fe}^+$	H_2O	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$
$^{80}\text{Se}^+$	H_2O	$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$
$^{51}\text{V}^+$	HCl	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$
$^{75}\text{As}^+$	HCl	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$
$^{28}\text{Si}^+$	HNO_3	$^{14}\text{N}^{14}\text{N}^+$
$^{44}\text{Ca}^+$	HNO_3	$^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$
$^{55}\text{Mn}^+$	HNO_3	$^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$
$^{48}\text{Ti}^+$	H_2SO_4	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$
$^{52}\text{Cr}^+$	H_2SO_4	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}^+$
$^{64}\text{Zn}^+$	H_2SO_4	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$
$^{63}\text{Cu}^+$	H_3PO_4	$^{31}\text{P}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$
$^{24}\text{Mg}^+$	Organická matrice	$^{12}\text{C}^{12}\text{C}^+$
$^{52}\text{Cr}^+$	Organická matrice	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$
$^{65}\text{Cu}^+$	Horniny	$^{48}\text{Ca}^{16}\text{OH}^+$
$^{64}\text{Zn}^+$	Horniny	$^{48}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$
$^{63}\text{Cu}^+$	Mořská voda	$^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$

2.2.2 Nespektrální interference

Mezi nespektrální interference řadíme především potlačení signálu matričními prvky, které mohou ovlivnit energetické poměry v plazmatu a tedy i jeho celkovou ionizační rovnováhu. Obecně lze říci, že signál izotopově těžšího analytu v izotopově lehké matici je potlačen v menší míře než signál izotopově lehkého prvku v izotopově těžké matici. Pokud tedy budeme stanovovat např. koncentraci Th v roztoku, který obsahuje B, analýza bude lepší než kdybychom stanovovali B v matici obsahující Th. Nakolik je signál mezi dvěma prvky, které jsou si hmotnostně blíže ovlivněn a potlačen, určí hodnota jejich ionizačního potenciálu. Platí, že více je potlačen prvek s nižším ionizačním potenciálem.

U některých prvků dochází k zesílení signálu, které způsobí přítomnost polárních sloučenin uhlíku, a to především nižších alkoholů. Zesílení je způsobeno dokonalejšími srážkami s atomy uhlíku.

Nespektrální interference lze potlačit různými způsoby: metodou standardního přídatku, metodou izotopového měření, pomocí interního standardu a kombinací těchto opatření. [29]

2.3 Matrix efekt

V elementární chemické analýze jsou pojmem matrice myšleny všechny složky přítomné ve vzorku, kromě stanovovaného analytu, který v tomto případě není předmětem zájmu. Matrice má značný vliv na zvolení vhodné analytické metody a má zajisté i celkový vliv na kvalitu získaných, správných výsledků analýzy. Vliv matrice je tedy ovlivnění měření a jeho výsledku, který je způsoben všemi ostatními složkami vzorku, vyjma měřené složky. [30]

2.3.1 Matrix efekt u vína

Chemická analýza vína pomocí spektrálních analytických metod bývá mnohdy náročná, a to vzhledem k složitosti matrice vína. Jak již bylo uvedeno v předešlé podkapitole, s matrix efektem u vína je spojen i vznik spektrálních a nespektrálních interferencí, kdy je snaha o to, aby během analýzy byly tyto interference maximálně potlačeny. Z toho vyplývá, že k potlačení matrix efektu je především nutná úprava analyzovaného vzorku.

Nejvýhodnějším řešením matrix efektu u vzorků vína je izotopové zředování, jehož principem je vnesení standardního roztoku izotopu stanovovaného prvku do analyzované-

ho vzorku. Po proběhnutí měření je pak možné vypočítat přesnou koncentraci takto naředěného prvku. U metody ICP – MS je k potlačení matrix efektu uváděno jako nejvhodnější ředění kyselinou dusičnou, a to v poměru 1:10. Kyselina dusičná také zajišťuje stabilitu analyzovaného roztoku a zabraňuje rovněž srážení přítomného hydrogenvinanu draselného.

Dalšími řešeními, kterými je možné odstranit organické znečištění a odbourat tak matrix efekt, je úprava vzorku mineralizací před jeho vlastním měřením. [18]

2.3.2 Metody úpravy vzorku

Úprava vzorku je jedním z prvotních předpokladů pro správnou, analytickou analýzu. Při stopové analýze, je jednou z nejpoužívanějších metod úprava vzorku mineralizací. Principem mineralizace je při stanovení koncentrace prvků v biologických a organických vzorcích rozložení přítomných složitých organických látek na látky anorganické. Rozklad organických látek je zajištěn překonáním vysoké aktivační energie při jejich destrukci. [31]

Obecně lze mineralizační metody rozdělit do dvou skupin. Ty, které využívají tzv. mokrý rozklad, kam řadíme mikrovlnnou (MW) mineralizaci, ultrafialovou (UV) mineralizaci, rozklad vzorků ultrazvukem a ty, které využívají suchý rozklad. Zvolení vhodné metody závisí především na charakteru vzorku, stanovovaných prvcích a na instrumentální analytické metodě, která bude použita k následnému měření. Jednotlivé metody se liší v principech stanovení, v použitých chemických činidlech a jsou prováděny za rozdílných teplot a tlaků. Výhodou mineralizačních metod je jejich vysoká účinnost a časová nenáročnost. Naopak nevýhodou může být velká spotřeba chemických činidel a s nimi i možné zavedení kontaminace do vzorku a následná, potenciální ztráta těkavých prvků, přítomných ve vzorku. [18,32]

2.3.2.1 Mokrý rozklad

Mineralizace mokrým rozkladem spočívá v oxidaci organických látek ve vzorku pomocí oxidačních činidel, za zvýšené teploty a při atmosférickém tlaku. Během procesu nejdříve dochází k rozrušení organických látek kyselou hydrolyzou. Vzniklé meziprodukty jsou následně oxidovány. Jako oxidační činidlo se používá především kyselina dusičná a rektivní směsi $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{HNO}_3 / \text{HClO}_4$. Důležitým požadavkem na chemikálie je jejich čistota. Použité chemikálie v rozkladných procesech musí být té nejvyšší čistoty, kvůli zabránění zanesení možné kontaminace do vzorku. [33]

Mokrý rozklad je možné provádět v otevřeném systému s konvečním či mikrovlnným ohřevem a v uzavřeném systému s konvečním či mikrovlnným ohřevem. V dostupné literatuře je uváděno, že mokrá rozklad v uzavřených systémech je výhodnější než mokrá rozklad v systémech otevřených. Uzavřený systém totiž zabraňuje ztrátě těkavých prvků, snižuje spotřebu použitých chemických činidel a zamezuje kontaminaci z vnějších zdrojů.

Je nutné se pozastavit nad tím, že v dnešní moderní době je v praxi ponejvíce používána mikrovlnná mineralizace s fokusovaným nebo s rozptýleným mikrovlnným zářením jako zdrojem energie pro rozklad vzorku. U přístrojů s fokusovaným polem se energie přivádí speciálním vlnovodem do místa rozkladu vzorku. Přístroje s rozptýleným mikrovlnným zářením jsou vybaveny rotorem s reakčními nádobkami pro zajištění stejnosměrné dodávky energie. Principem mikrovlnného rozkladu je vyvolání vibrací molekul mikrovlnným, elektromagnetickým zářením, díky pohybu iontů a rotaci dipólů bez vzniku změn u struktur molekul. Absorpce mikrovlnného záření vzorkem se projeví zvýšením jeho teploty. K ohřevu tedy dochází přímo v rozkládané směsi interakcí mikrovlnného záření s molekulami vzorku. Ve vzorku se přítomný uhlík, kyslík, vodík a dusík vyloučí na konci procesu v podobě oxidu uhličitého, oxidu dusičitého a vody. [33,34]

2.3.2.2 *Suchý rozklad*

Mineralizace suchým rozkladem patří mezi nejstarší metody rozkladu organických materiálů. Jak uvádí literatura, postup suchého rozkladu je možné rozdělit do čtyř základních kroků: sušení, zuhelnění neboli spálení, které je nutné zachovat bez přítomnosti plamene ve vzorku, zpopelnění a následné loužení získaného popelu. Sušení se provádí v horkovzdušných laboratorních sušárnách, nebo v tzv. lyofilizátorech procesem lyofilizace. Nejdelší a nejkritičtější fází rozkladného suchého procesu je již zmíněné zuhelnění čili spálení, kdy je vzorek vystaven teplotám 200 – 400 °C. Tento proces probíhá v muflové peci, z které musí být zajištěn správný odvod tepla. Organické látky, které jsou přítomné ve vzorku jsou rozkládány postupným, pomalým zpopelněním. Pro stanovení stopových prvků je zpopelnění vzorků nutné provést minimálně při teplotě 450 °C. Posledním krokem v procesu je rozklad vzniklého popelu, který se provádí za pomoci zředěných minerálních kyselin.

Samotný proces suchého rozkladu je poměrně pomalý, proto jsou do celého postupu téměř u všech typů suchého rozkladu přidávána pomocná, oxidační činidla. Funkcí těchto činidel je především zvýšení účinnosti rozkladného procesu. Některé činidla se také

používají k převedení analytu do méně těkavé formy či k zabránění interakcím mezi vzorkem se stěnami použité reakční nádoby, které mohou během stanovení způsobit chybu měření. Asi v polovině postupů pomocí suchého rozkladu se aplikuje pomocné činidlo před zahájením zuhelnění, v tomto případě se nejčastěji jedná o aplikaci 10 % roztoku dusičnanu hořečnatého. Druhá polovina metod aplikuje pomocné činidlo až po zpopelnění, kdy se nejčastěji používá koncentrovaná kyselina dusičná.

Přídavkem těchto pomocných činidel se zvýší oxidační působení vzdušného kyslíku a dochází tak k vytvoření dusičnanů ve sledovaném vzorku. [33,34,35]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

3 VZORKY A MĚŘENÍ

V praktické části této diplomové práce byly dodrženy všechny zásady nutné při stopové analýze. Veškeré laboratorní pomůcky a nádobí, které bylo během úpravy vzorků a jejich následnému měření na ICP – MS použito, bylo předem myto a louhováno v lázni 10 % kyseliny dusičné a redestilované vody. Následně bylo vysušeno v sušárně a uchováváno v polyethylenových sáčkách, aby bylo zabráněno případnému znečištění. Po celou dobu bylo pracováno s redestilovanou vodou, což je voda, která je zbavena veškerého organického znečištění a iontů, které by následně mohly negativně ovlivnit výsledek analýzy. Použití redestilované vody je při stopové analýze nezbytné, jelikož zabraňuje následnému zkreslování výsledků.

Při stopové analýze je také nutné pracovat pouze s chemikáliemi, které jsou pro tuto analýzu určeny. Tyto chemikálie odpovídají požadované čistotě, která je jak již bylo zmíněno při stopové analýze nezbytná. V této diplomové práci bylo pracováno s 65 – 69 % kyselinou dusičnou a peroxidem vodíku určené pro stopovou analýzu, jakožto pomocné oxidační činidla při mikrovlnném rozkladu vzorků. Použité chemikálie byly dodány firmou Analytika, spol. s.r.o., Praha.

3.1 Charakteristika a úprava vzorků

3.1.1 Původ vzorků

V rámci diplomové práce byly sledovány vzorky bílých vín Rulandského bílého a Ryzlinku rýnského, roč. 2015, 2016, pocházejících z vinařství Rochůz. Toto vinařství se nachází v Mařaticích, které jsou částí Uherského Hradiště. Vinná réva byla pěstována na viniční trati s názvem Soví hora a v obci Polešovice.

Dále byl sledován vzorek Veltlínského zeleného, zemského vína, pocházejícího z Vinařské společnosti Blatnička. Víno pochází z oblasti Morava, podoblasti Slovácko a bylo pěstováno na vinicích rozprostírajících se kolem obce Blatnička.

Pro srovnání byly kovové prvky měřeny také v biovínu Malverina, které je produktem ekologického zemědělství. U tohoto vína se předpokládá, že koncentrace kovových prvků, bude značně menší, než je tomu u vzorku Rulandy bílé, Ryzlinku rýnského a Veltlínského zeleného. Předpoklad vychází z toho, že produkty takového zemědělství nebudou ošetřovány pesticidy či jinými chemickými prostředky, které se běžně používají pro

ochranu rostlin. Biovíno Malverina, roč. 2013, pochází z vinařství Dufek, z vinařské oblasti Morava, podoblasti Velkopavlovická, obce Křepice a z viniční trati Achtele.



Obr. č 4 Vinice Mařatice



Obr. č 5 Vinice v obci Polešovice

Všechny analyzované vína jsou vyrobeny z révy vinné, která byla pěstována na vinicích v České republice, vína jsou tedy produktem českého a moravského vinařství.

3.1.2 Složení pesticidů použitých pro ochranu rostlin

Pesticidy, které byly použity k ochraně révy vinné ve vinici u vzorků vín Rulandského bílého a Ryzlinku rýnského jsou uvedeny v Tab č. 2.

Tab č. 2 Pesticidy použité k ochraně révy vinné

Obchodní název přípravku	Druh pesticidu / biologická funkce	Účinná látka v přípravku a její hmotnost v [g/l]
Kumulus	fungicid	síra 800 g/l
Rombus TRIO	fungicid	tebukonazol 167 g/l, triadimenol 43 g/l, spiroxamin 250 g/l
Antre	fungicid	propineb 700 g/l (obsahuje kov zinek)
Pegaso F	fungicid	valifenalate 60 g/l, folpet 480 g/l
Dynali	fungicid	difenolkonazol 30 g/l, cyflufenamid 60 g/l
Cymbal	fungicid	cymoxanil 450 g/l
Verita	fungicid	fenamidon 44,4 g/l, fosetyl-Al 667 g/l (obsahuje kov hliník)
Ridomil Gold	fungicid	mankozeb 640 g/l, metalaxyl- M 40 g/l
Sulfolac	fungicid	síra 798,4 g/kg
Aliette bordeaux	fungicid	fosetyl – Al 250 g/l (obsahuje kov hliník), oxychlorid – Cu 250 g/l (obsahuje kov měď)
Karathane	fungicid	meptyldinokap 350 g/l
Talendo Extra	fungicid	prochinazid 160 g/l, tetrakanazol 80 g/l
Teldor	fungicid	fenhexamid 600 g/l
Luna experience	fungicid	fluopyram 200 g/l, tebukonazol 200 g/l
Cassiope	fungicid	Folpet 250 g/l, fosetyl – Al 500 g/l (obsahuje kov hliník), iprovalikarb 40 g/l

Obchodní název přípravku	Druh pesticidu / biologická funkce	Účinná látka v přípravku a její hmotnost v [g/l]
Aqua vitrin - K	fungicid	vodní sklo draselné 280 g/l

3.1.3 Mikrovlnný rozklad vzorků

Před samotným měřením vzorků pomocí analytické metody ICP – MS bylo nutné provést jejich úpravu. Z hlediska eliminování interferencí je úprava vzorku při této metodě velmi důležitým aspektem. Tato úprava spočívala v mikrovlnném rozkladu jednotlivých vzorků. Mikrovlnný rozklad je nejpoužívanější metoda úpravy vzorku při stopové analýze, při níž dochází k rozkladu organických látek přítomných ve vzorku.

Ke každému rozkladu bylo použito 6 mineralizačních patron, z nichž jedna patrona sloužila jako slepý pokus, kdy rozkladná směs obsahovala 1 ml redestilované vody, 3 ml kyseliny dusičné a 0,5 ml peroxidu vodíku. Do dvou patron bylo k výše uvedeným chemikáliím naváženo 0,1 g zelené řasy, jakožto certifikovaného materiálu používaného pro kontrolu jakosti. Ve zbývajících třech patronách byl rozkládán vzorek, kdy se rozkladná směs skládala z 1 ml analyzovaného vzorku vína, 3 ml kyseliny dusičné a 0,5 ml peroxidu vodíku. Takto připravené vzorky byly následně rozloženy v rozkladném mikrovlnném laboratorním systému MLS 1200 mega. Mineralizace probíhala podle předem naeditovaného programu, kde jsou přesně definovány jednotlivé kroky (rychlost náběhu kroku, doba trvání kroku, velikost vkládané mikrovlnné energie).

Vzniklý mineralizát byl kvantitativně převeden do 50 ml odměrných baněk a následně doplněn na celý objem redestilovanou vodou po rysku.

3.2 Laboratorní přístroje a analýza vzorků

3.2.1 Příprava standardního roztoku kovových prvků

Ve vzorcích upravených mineralizačním rozkladem, bylo měřeno 20 kovových prvků, přičemž do analýzy byly zahrnuty kovy alkalických zemin, přechodné kovy, nepřechodné kovy a některé polokovy. Přehled měřených kovových prvků je uveden v tabulce č. 2.

Tab č. 3 Přehled měřených kovových prvků

Prvek	Měřený izotop
Mangan	Mn
Nikl	Ni
Hliník	Al
Zinek	Zn
Hořčík	Mg
Selen	Se
Baryum	Ba
Měď	Cu
Kadmium	Cd
Chrom	Cr
Cín	Sn
Rubidium	Rb
Vápník	Ca
Železo	Fe
Titan	Ti
Molybden	Mo
Antimon	Sb
Arzen	As
Vanad	V
Olovo	Pb

Z těchto prvků, byl nejdříve připraven standardní roztok. K přípravě standardního roztoku byly použity standardní roztoky požadovaných měřených kovových prvků, uvedených v tabulce č. 2, o koncentraci každého prvku $1,000 \pm 0,002 \text{ g.l}^{-1}$ v matrici 2 % HNO_3 .

Do 100 ml odměrné baňky byl pipetován 1 ml standardního roztoku každého prvku a následně byl vzniklý roztok doplněn redestilovanou vodou po rysku. Takto připravený standardní roztok o koncentraci 10 mg.l^{-1} byl použit k přípravě kalibračních roztoků ředěním.

3.2.2 Příprava kalibračních roztoků

Postupným ředěním byly připraveny tři kalibrační roztoky o koncentraci 1 mg.l^{-1} , $10 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ a $1 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$.

Kalibrační roztok o koncentraci 1 mg.l^{-1} byl připraven tak, že do 25 ml odměrné baňky bylo pipetováno ze standardního roztoku o koncentraci 10 mg.l^{-1} , 25 ml tohoto roztoku a k němu byly přidány 2 ml kyseliny dusičné pro okyselení. Následně bylo, z takto připraveného roztoku, pipetováno 2,5 ml a 250 μl do 25 ml odměrných baněk a ty byly

doplněny redestilovanou vodou po rysku. Z připraveného roztoku, jehož koncentrace činila 1 mg.l^{-1} byly tedy připraveny dva kalibrační roztoky o koncentraci $10 \text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$ a $1 \text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$.

3.2.3 Příprava ladícího roztoku

Pro přípravu ladícího roztoku byl použit kalibrační roztok obsahující prvky Bi, In, Sc, Tb, Y v 5 % HNO_3 o koncentraci 10 mg/l (INT – MIX 1, Analytika spol. s.r.o., Praha). Z tohoto roztoku byl ředěním připraven roztok jehož výsledná koncentrace činila $10 \text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$.

3.2.4 Hmotnostní spektrometr s ICP – Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS

K výslednému stanovení kovů ve vzorcích vína byl použit hmotnostní spektrometr s ICP – Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS, který je vybaven patentovanou technologií, která využívá plynu helia zajišťujícího správnou analýzu. Technologie QCell vyniká díky tomuto plynu výrazným snížením interferencí, které mohou během měření nastat a ovlivňují tak výsledky měření. Tato technologie také umožňuje poměrně krátkou dobu analýzy.

3.2.4.1 *Optimalizace přístroje*

Abychom zajistili správné podmínky k měření, bylo nutné provést optimalizaci přístroje. Optimalizace nám zajistí minimalizaci interferencí, poskytne nejnižší možné meze detekce a zajistí nejvyšší možnou odezvu signálu pro jednotlivé analyzované prvky. Optimalizace přístroje byla provedena automaticky, pomocí programu Autotune, který nastaví požadované parametry a poté programem Performance Test, který slouží k určení výkonu celého systému. Pomocí programů byla provedena úspěšná optimalizace přístroje.

Pro stanovení byl použit modul CCT (Collision cell technology), který využívá jako plyn helium. Technologie CCT snižuje možné interference u všech typů vzorků.

Tab č. 4 Parametry Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS

Specifikace			
STD režim	iCAP Qa	iCAP Qc	iCAP Qs
Citlivost [kcps/ppb]			
⁷ Li ^b	40	50	80
⁵⁹ Co ^b	60	100	200
¹¹⁵ In	150	220	400
²³⁸ U ^b	200	300	500
Detekční limity [ppt]			
⁹ Be	< 0,5	< 0,5	< 0,5
¹¹⁵ In	< 0,1	< 0,1	< 0,1
²⁰⁹ Bi	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Oxidy [%]			
CeO/Ce ^b	< 2	< 2	< 2
Dvojnabité částice [%]			
Ba ⁺⁺ /Ba ^{+b}	< 3	< 3	< 3
Pozadí [cps]			
m/z 4,5 ^b	< 1	< 1	< 1
Stabilita [% RSD]			
Krátkodobá ^b	< 2 (10 min)	< 2 (10 min)	< 2 (10 min)
Dlouhodobá	< 3 (2hod)	< 3 (2hod)	< 3 (2hod)
Izotopový poměr			

$^{107}\text{Ag}/^{109}\text{Ag}$	< 0,1	< 0,1	< 0,1
<u>He Cell režim</u>			
Citlivost [kcps/ppb]			
Co ^b		30	50
Pozadí [cps]			
m/z 4,5 ^b		< 0,1	< 0,1

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Po úpravě všech vzorků, přípravě kalibračních roztoků, provedení kalibrace a optimalizaci přístroje ICP - MS byly vzorky podrobeny analýze. Celkem byly měřeny vzorky 6 vín, v kterých byly hledány koncentrace kovových iontů v jednotkách ppb [$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]. Každý vzorek byl měřen pětkrát vedle sebe, přičemž z výsledných koncentrací byla vypočtena průměrná hodnota a její směrodatná odchylka.

Naměřené koncentrace jednotlivých kovových prvků společně s jejich směrodatnými odchylkami jsou uvedeny v Tab č. 5 – 8 níže.

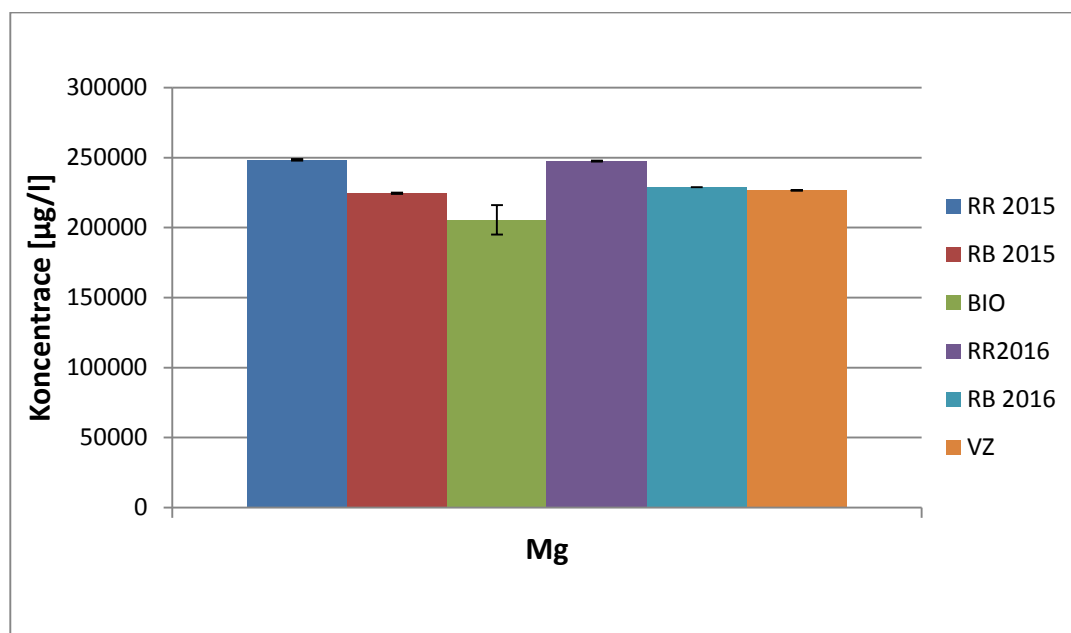
Tab č. 5 Naměřené koncentrace kovových prvků ve vzorcích vína

Vzorek	^{24}Mg [$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]	^{27}Al [$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]	^{44}Ca [$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]	^{48}Ti [$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]	^{51}V [$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]
RR 2015	248350,8 ± 598,8	2569,6 ± 28,8	1458,6 ± 28,4	1,31 ± 0,01	12,34 ± 0,45
RB 2015	224508,6 ± 485,7	2615,6 ± 3,5	1971,2 ± 31,7	1,32 ± 0,02	20,84 ± 0,30
RR 2016	247482,3 ± 338,3	2779,7 ± 5,1	1985,3 ± 12,5	1,36 ± 0,01	12,33 ± 0,09
RB 2016	228943,3 ± 33,8	2791,3 ± 2,5	2585,7 ± 8,4	1,36 ± 0,04	20,48 ± 0,29
BIO	205613,3± 10508,0	1840,4 ± 89,8	1534,8 ± 13,5	1,33 ± 0,02	10,56 ± 0,34
VZ	226579 ± 136	1933,7 ± 1,2	3322,3 ± 1,5	1,36 ± 0,03	10,89 ± 0,30

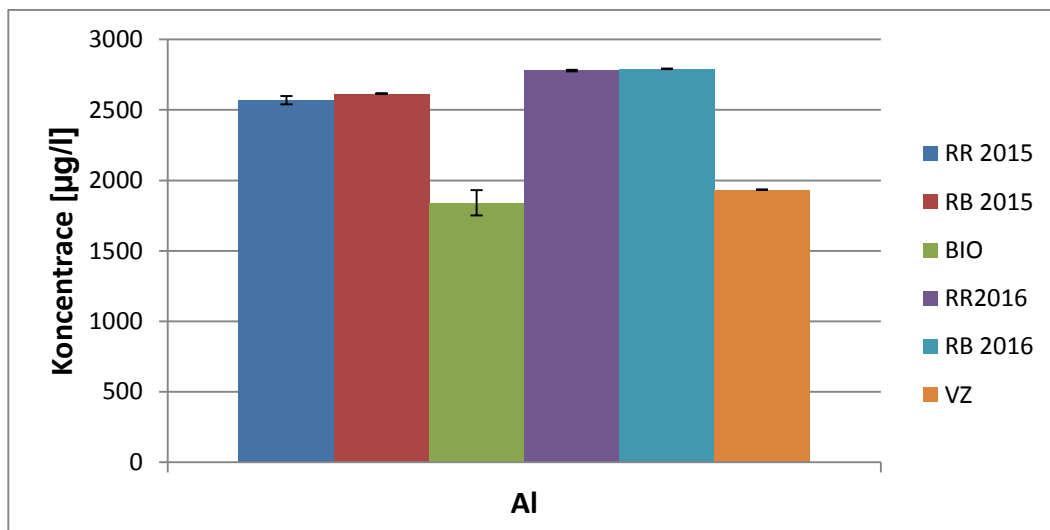
Hořčík, hliník a vápník jsou kovové prvky, které se nachází v půdě poměrně v hojném zastoupení, proto jsou jejich naměřené koncentrace ve vzorcích vína vysoké. Přičemž, pokud se zaměříme na koncentrace hliníku ve vzorcích vína RR 2015, RB 2015, RR 2016 a RB 2016 vidíme, že jsou si poměrně podobné. Tuto skutečnost můžeme zdůvodnit tím, že vinná réva, z které jsou tyto vína vyráběny je pěstovaná na stejném geologickém podloží. Také víme, že během růstu ve vinici byla hnojena pesticidy, které obsahují kovový prvek hliník. Pokud tyto vína navzájem porovnáme se vzorky vín BIO a VZ sledujeme, že se od těchto vín naměřené koncentrace liší. Tuto skutečnost si můžeme vysvětlit rozdílnou koncentrací těchto prvků v půdě, jelikož jsou vína BIO a VZ pěstovány na jiném geologickém podloží a také může být důležitým aspektem to, že jsou tyto vína vyrobeny odlišnou vinařskou technologií, než je tomu u vzorků vín pocházejících z vinařství Rochůz.

Porovnáme – li, mezi sebou z hlediska koncentrace hliníku vzorky vína pocházející z vinařství Rochůz, můžeme zkonstatovat, že během roku došlo ve vzorcích těchto vín k mírnému nárůstu.

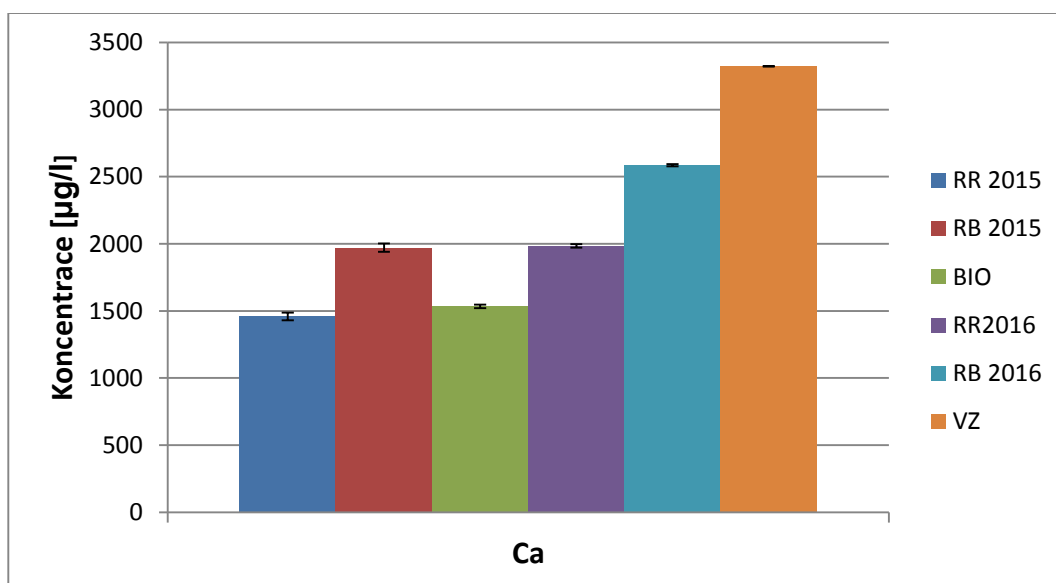
Nejnižší koncentrace těchto půdních makroprvků byly naměřeny v biovínu Malverina, které je produktem ekologického zemědělství.



Obr. č. 6 Naměřené koncentrace hořčíku ve vzorcích vín



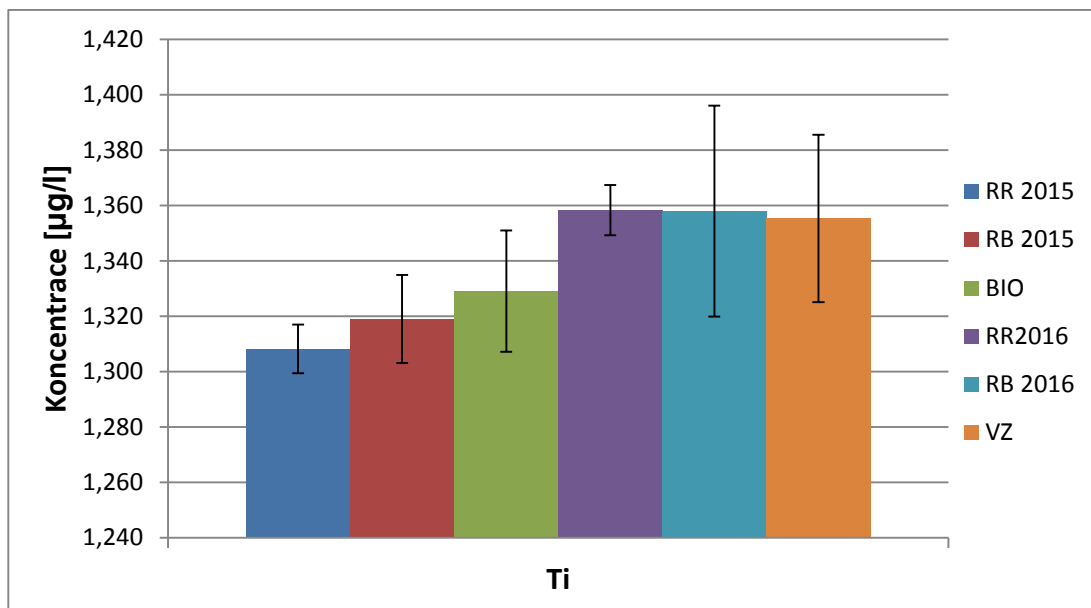
Obr. č. 7 Naměřené koncentrace hliníku ve vzorcích vín



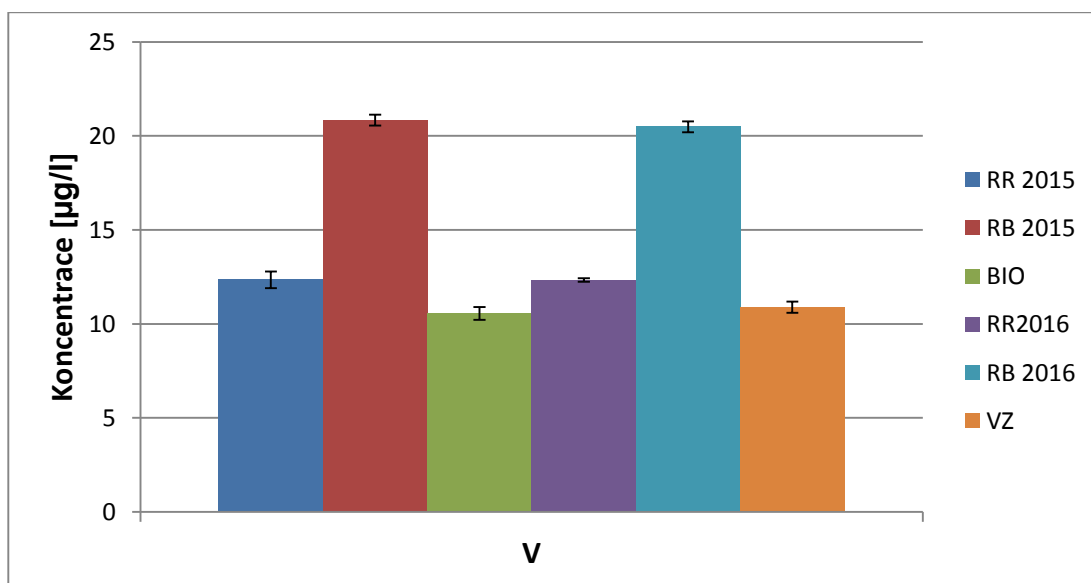
Obr. č. 8 Naměřené koncentrace vápníku ve vzorcích vín

U prvku titanu je dle výsledků možné zkonstatovat, že jeho koncentrace je ve vínech poměrně nízká a u všech vzorků vína si je poměrně podobná.

U vanadu jsem shledala jako překvapivé, že jeho koncentrace je v RR a v RB odlišná, očekávala jsem, že bude mezi těmito víny podobná. Velmi pravděpodobně může být způsobena např. odlišností odrůd vín.



Obr. č. 9 Naměřené koncentrace titanu ve vzorcích vín



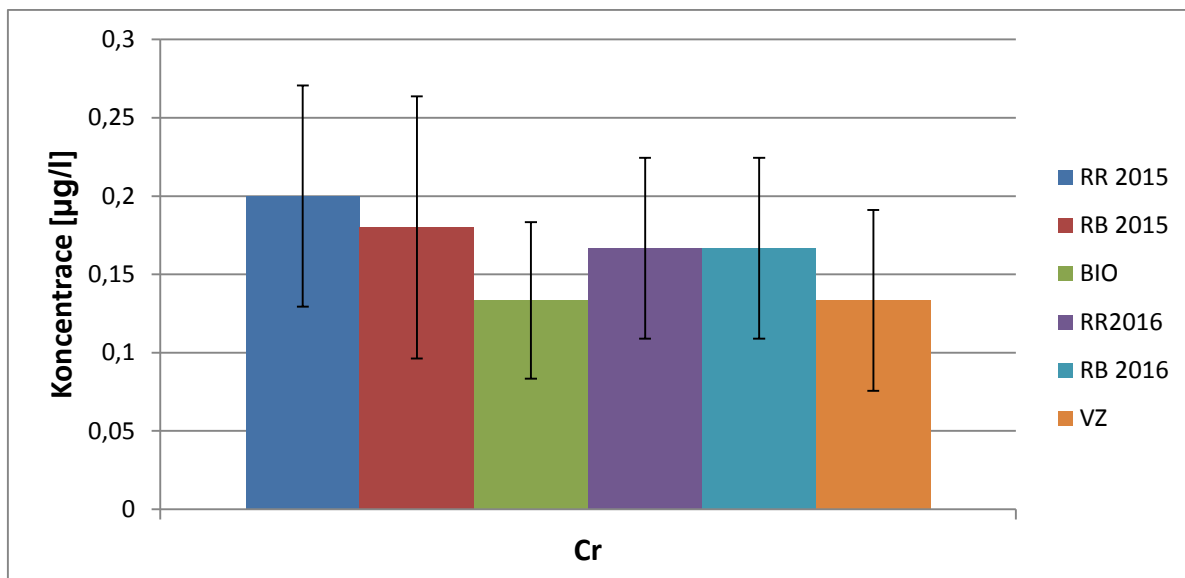
Obr. č. 10 Naměřené koncentrace vanadu ve vzorcích vín

Tab č. 6 Naměřené koncentrace kovových prvků ve vzorcích vína

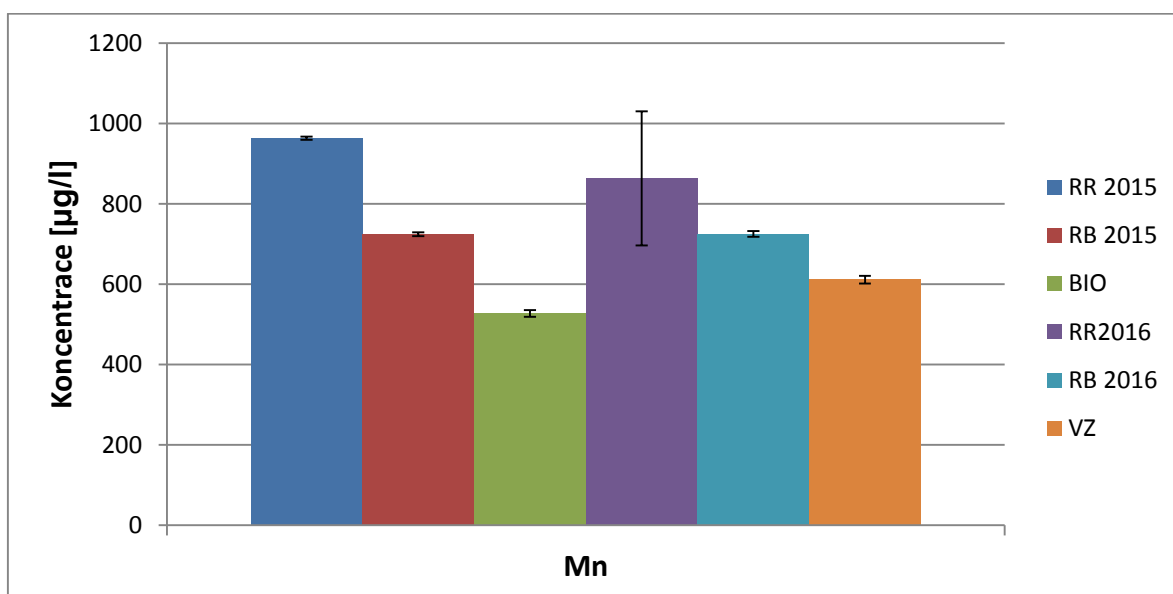
Vzorek	^{52}Cr [$\mu\text{g.l}^{-1}$]	^{55}Mn [$\mu\text{g.l}^{-1}$]	^{57}Fe [$\mu\text{g.l}^{-1}$]	^{60}Ni [$\mu\text{g.l}^{-1}$]	^{63}Cu [$\mu\text{g.l}^{-1}$]
RR 2015	0,20 ± 0,10	963, 3 ± 3,8	139,3 ± 1,2	58,42 ± 0,35	194,74 ± 0,39
RB 2015	0,18 ± 0,08	724,2 ± 4,7	169,9 ± 1,6	75,10 ± 0,23	179,44 ± 0,50
RR 2016	0,17 ± 0,06	863,7± 166,9	140,8 ± 0,9	58,67 ± 0,49	194,93 ± 0,21
RB 2016	0,17 ± 0,06	725,3 ± 7,1	171,1 ± 1,7	69,53 ± 0,50	179,67 ± 0,31
BIO	0,13 ± 0,05	527,3 ± 8,3	139,2 ± 0,9	37,41 ± 0,75	88,30 ± 0,22
VZ	0,13 ± 0,06	611,3 ± 9,6	139,9 ± 0,3	37,73 ± 0,38	132,23 ± 0,40

Chrom řadíme mezi toxické prvky, které mohou způsobovat při vysokých koncentracích zdravotní riziko. Naměřené koncentrace chromu ve vzorcích vína nejsou dle mého názoru nikterak vysoké a zajisté by běžného konzumenta těchto vín nikterak neohrožovaly.

Nejnižší koncentrace manganu byla nalezena ve vzorku BIO, dále následuje vzorek vína VZ. Porovnáme – li mezi sebou vzorek RR 2015 s jeho pozdějším ročníkem, můžeme říci, že koncentrace manganu poklesla o 100 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Koncentrace v RB 2015 a v RB 2016 byla změřena poměrně stejná, tedy se v průběhu roku zásadně nezměnila.



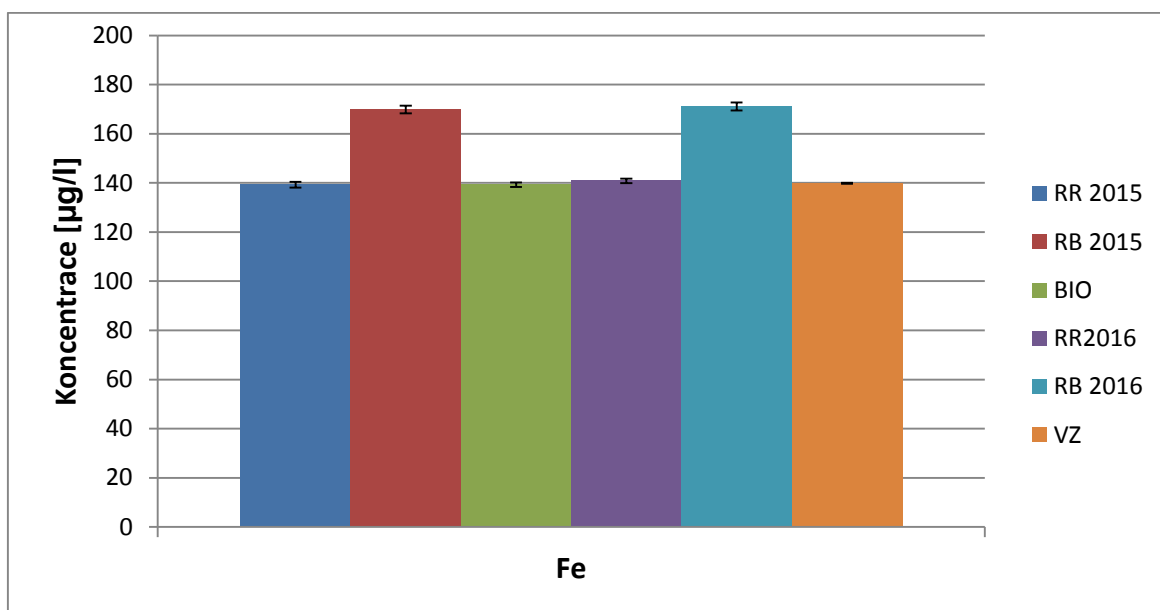
Obr. č. 11 Naměřené koncentrace chromu ve vzorcích vín



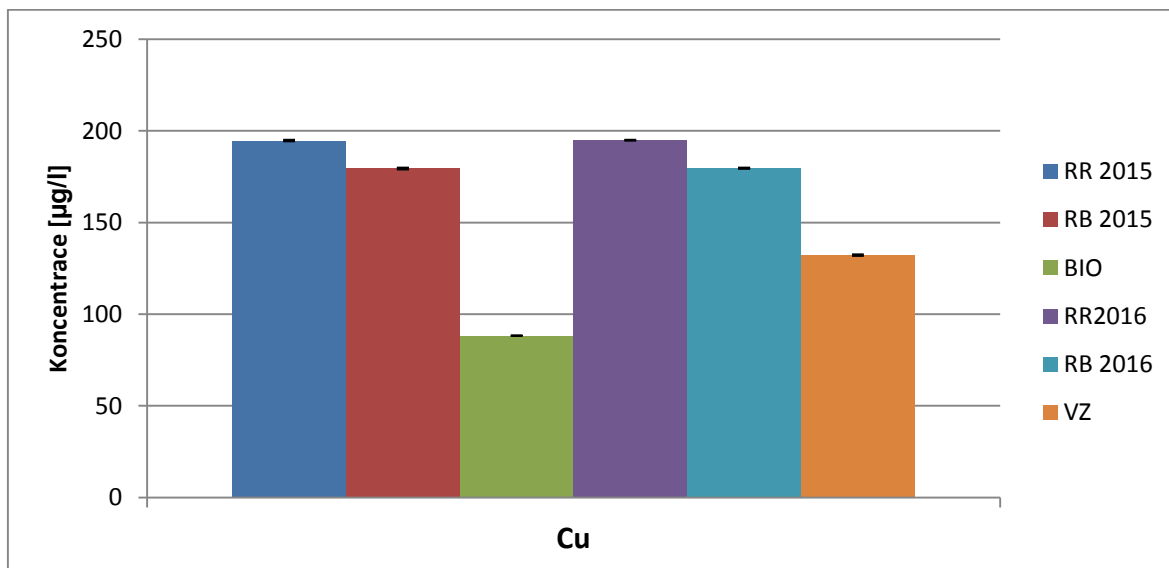
Obr. č. 12 Naměřené koncentrace manganu ve vzorcích vín

Železo a měď jsou kovové prvky, které mají ve vinařství především technologický význam a neovlivňují nikterak negativně lidské zdraví. Z dostupné literatury bylo během této diplomové práce nastudováno, že koncentrace mědi zpravidla ve vínech nepřevyší koncentraci železa tak, jak je tomu u vzorku BIO a VZ. Z dostupných výsledků vyhodnocují, že ve vínech pocházejících z vinařství Rochů, je koncentrace mědi zvýšená, jelikož u těchto vzorků vín převyšuje koncentrace mědi koncentraci železa. Tento problém by se dle mého názoru dal vyřešit například delší dobou, či větším počtem číření při technologickém zpracovávání vín. Číření je jeden z technologických procesů, který je prováděný při škole-

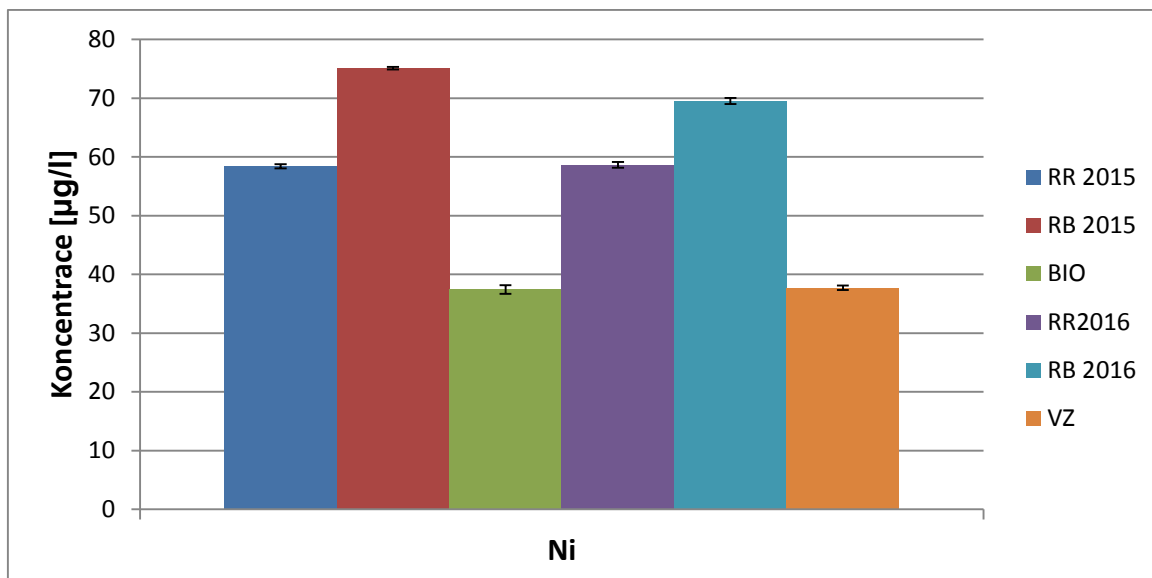
ní vín a odstraňuje kovové prvky, jako je měď či železo z vína. Zvýšenou koncentraci mědi v těchto vzorcích také mohlo ovlivnit hnojení fungicidním přípravkem Aliette bordeaux, který obsahuje měď a vinná réva těchto vín byla během růstu tímto ochranným přípravkem hnojena.



Obr. č. 13 Naměřené koncentrace železa ve vzorcích vín



Obr. č. 14 Naměřené koncentrace mědi ve vzorcích vín



Obr. č. 15 Naměřené koncentrace niklu ve vzorcích vín

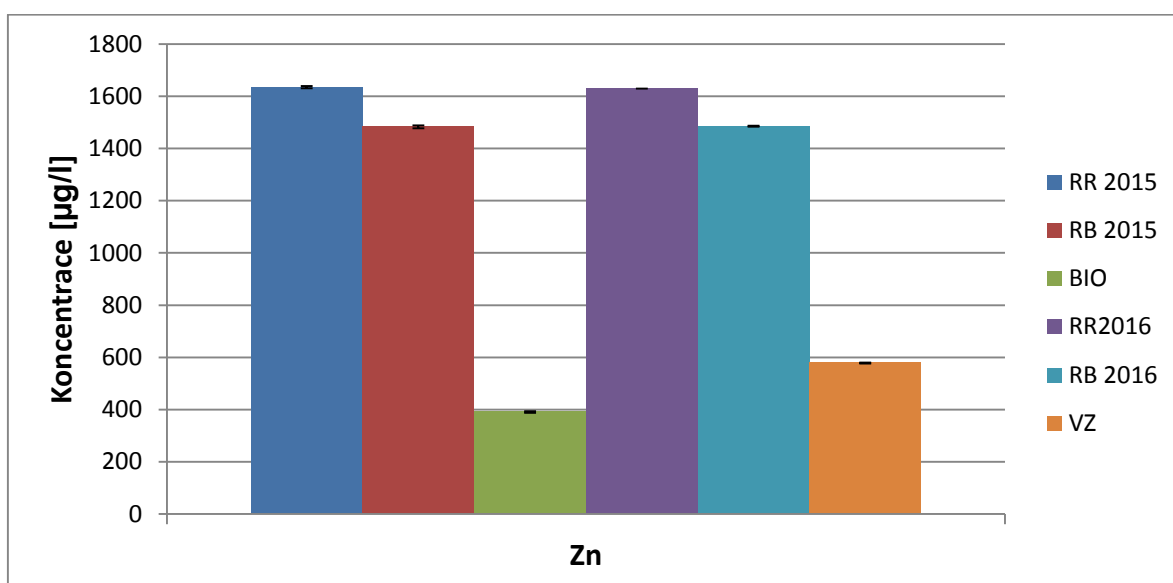
Na grafu Obr. č. 15 s názvem Naměřené koncentrace niklu ve vzorcích vína můžeme zpozorovat, že jeho koncentrace byla ve vzorku BIO a VZ naměřena velmi podobná. Srovnáme – li mezi sebou vzorky RR, které se liší svým ročníkem, koncentrace této odrůdy vína zůstala poměrně nezměněna. U vzorku RB došlo k mírnému snížení.

Tab. č. 7 Naměřené koncentrace kovových prvků ve vzorcích vína

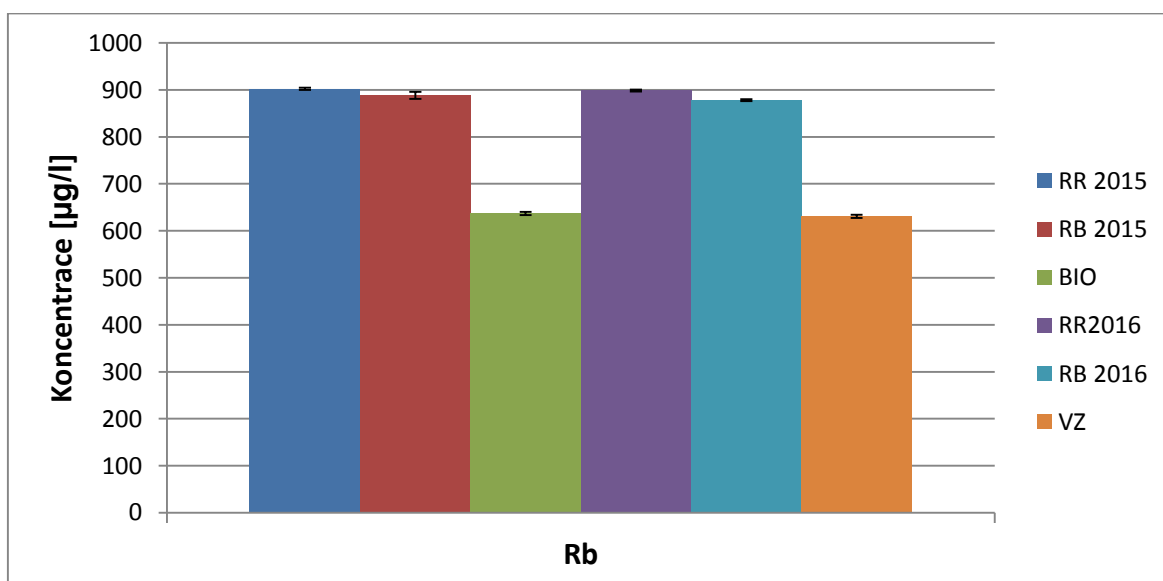
Vzorek	⁶⁶ Zn [µg.l ⁻¹]	⁷⁵ As [µg.l ⁻¹]	⁸² Se [µg.l ⁻¹]	⁸⁷ Rb [µg.l ⁻¹]	¹⁰⁰ Mo [µg.l ⁻¹]
RR 2015	1635,2 ± 4,3	< MD	< MD	902,20 ± 2,28	1,41 ± 0,07
RB 2015	1483,4 ± 5,5	< MD	< MD	888,40 ± 7,50	1,40 ± 0,06
RR 2016	1630 ± 0,2	< MD	< MD	898,33 ± 2,08	1,45 ± 0,05
RB 2016	1485,3 ± 2,1	< MD	< MD	878,33 ± 2,08	1,47 ± 0,02
BIO	390,8 ± 3,1	< MD	< MD	636,89 ± 3,37	1,40 ± 0,06
VZ	578,3 ± 2,1	< MD	< MD	631,0 ± 3,5	1,47 ± 0,03

Zaměříme – li se na zinek, který patří do chemické skupiny přechodných kovů, můžeme u tohoto prvku opět zkonstatovat, že oproti vzorkům BIO a VZ je jeho koncentrace ve vínech RR a RB zvýšená. Je nutné podotknout, že vína byla hnojena přípravkem Antre, který obsahuje účinnou látku propineb a ta v sobě nese právě kovový prvek zinek. Naměřené zvýšené koncentrace tedy mohl způsobit použitý pesticid.

Koncentrace prvků arsenu a selenu se ani u jednoho z analyzovaných vzorků vín nedostala nad mez detekce použité analytické metody.

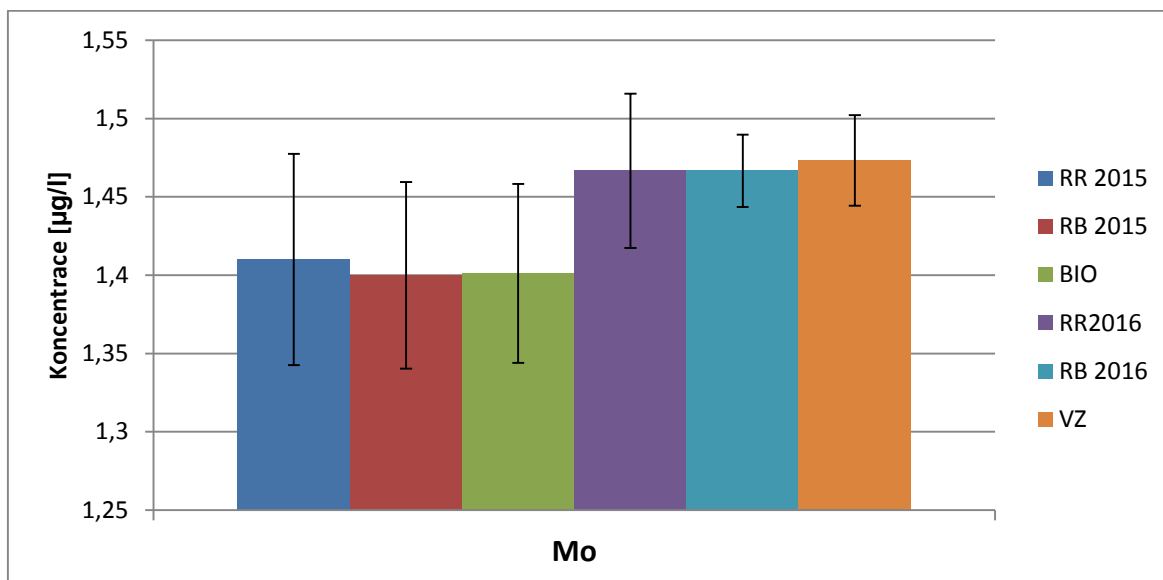


Obr. č. 16 Naměřené koncentrace zinku ve vzorcích vín



Obr. č. 17 Naměřené koncentrace rubidia ve vzorcích vín

Jelikož je minerální složení vín velmi rozmanité, vyšší koncentrace v nich zaujímá také alkalický prvek rubidium. Tento prvek se do vín dostává zejména z půdy, jelikož je stejně jako hořčík, hliník či vápník hojně zastoupen v zemské kůře. Změřené a porovnané koncentrace tohoto prvku mezi jednotlivými vzorky vín jsou uvedeny v Tab č. 17.



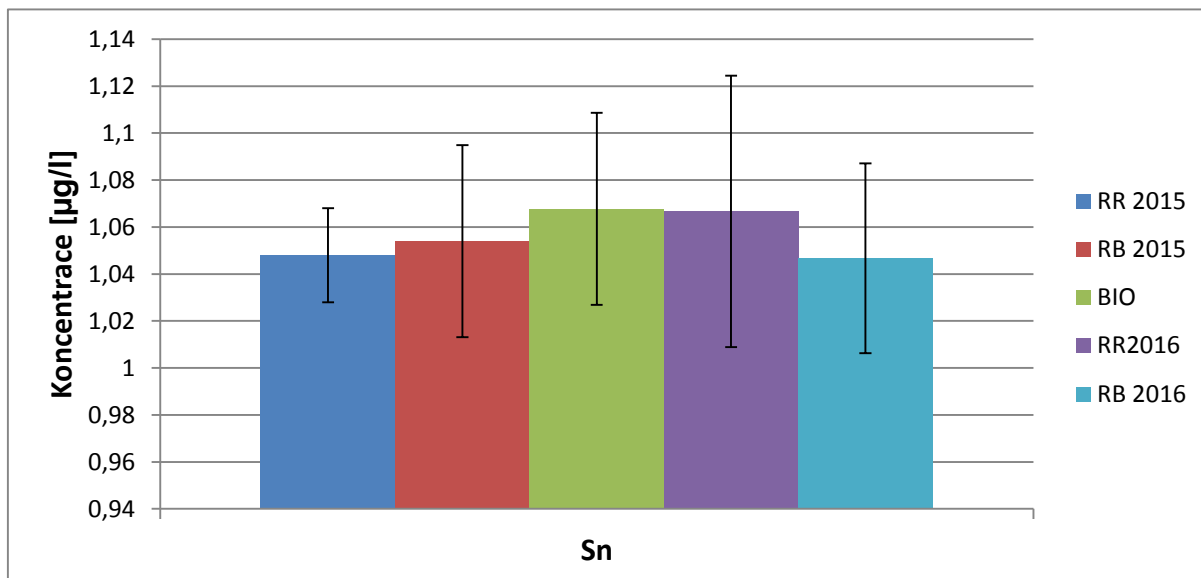
Obr. 18 Naměřené koncentrace molybdenu ve vzorcích vín

Z grafu, který znázorňuje měření prvku molybdenu vidíme, že v jeho případě byly ve vzorcích vín naměřeny takové koncentrace, které se pohybují okolo 1,40 až 1,47 µg.l⁻¹. Na Zemi je molybden poměrně vzácný prvek, jehož koncentrace jsou v půdě velmi nízké.

Tab č. 8 Naměřené koncentrace kovových prvků ve vzorcích vína

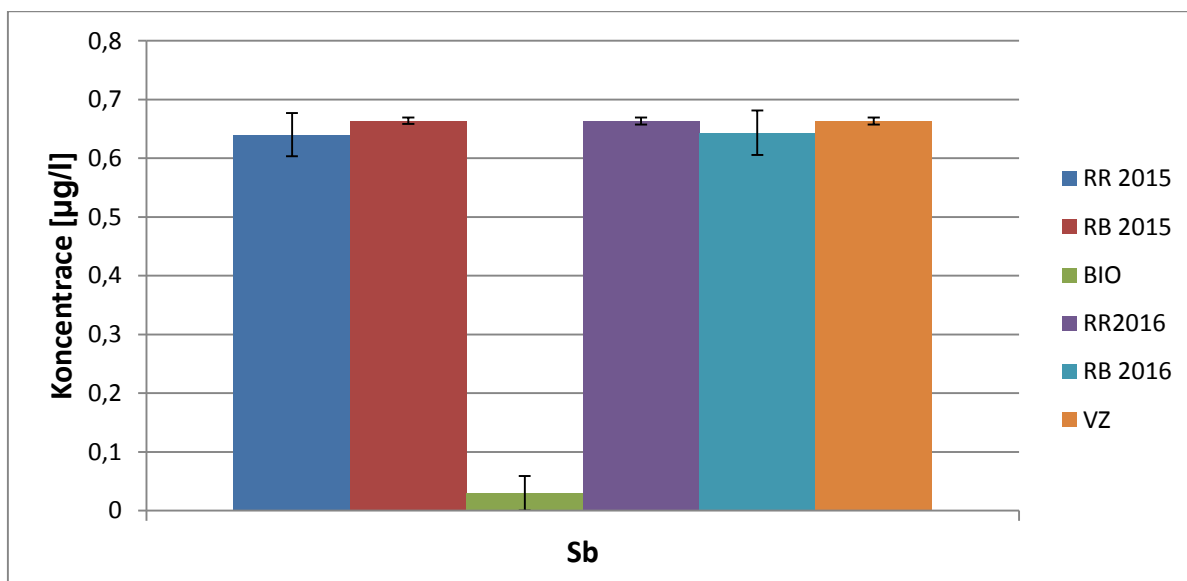
Vzorek	¹¹¹ Cd [µg.l ⁻¹]	¹¹⁸ Sn [µg.l ⁻¹]	¹²¹ Sb [µg.l ⁻¹]	¹³⁷ Ba [µg.l ⁻¹]	²⁰⁸ Pb [µg.l ⁻¹]
RR 2015	< MD	1,05 ± 0,05	0,64 ± 0,04	23,60 ± 0,95	0,12 ± 0,04
RB 2015	< MD	1,05 ± 0,04	0,66 ± 0,01	27,20 ± 0,95	0,14 ± 0,05
RR 2016	< MD	1,07 ± 0,06	0,66 ± 0,01	24,20 ± 0,60	< MD
RB 2016	< MD	1,05 ± 0,04	0,64 ± 0,04	27,20 ± 0,60	0,13 ± 0,06
BIO	< MD	1,07 ± 0,04	0,03 ± 0,03	21,91 ± 0,75	< MD
VZ	< MD	< MD	0,66 ± 0,01	23,27 ± 0,29	< MD

Kadmium je kov, který se v zemské kůře vyskytuje poměrně vzácně a je zařazen do skupiny těžkých kovů. Během měření nebyla ani v jednom ze vzorků zjištěna taková koncentrace tohoto těžkého kovu, která by přesáhla mez detekce použité metody měření.



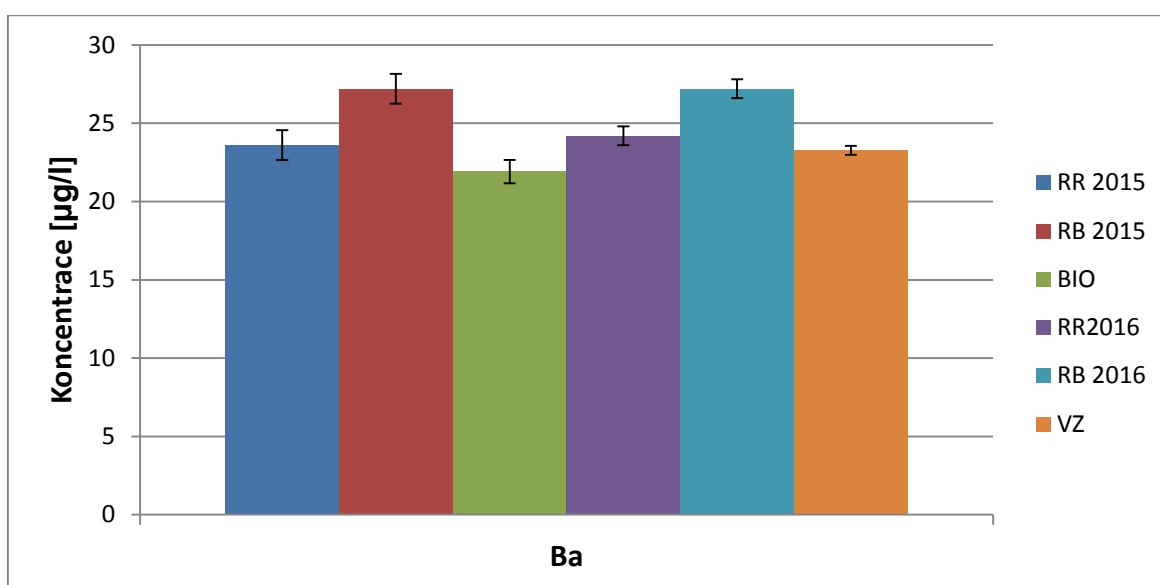
Obr. č. 19 Naměřené koncentrace cínu ve vzorcích vín

Co se týče cínu, je to taktéž prvek, který řadíme mezi prvky, které se v půdě vyskytují velmi vzácně. Proto jeho předpokládaná koncentrace v analyzovaných vzorcích byla nízká. Tento předpoklad byl ověřen, jelikož v 5 vzorcích vína, byla koncentrace cínu naměřena okolo $1 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Ve vzorku vína VZ nebyla jeho koncentrace detekována vůbec.



Obr. č. 20 Naměřené koncentrace antimonu ve vzorcích vín

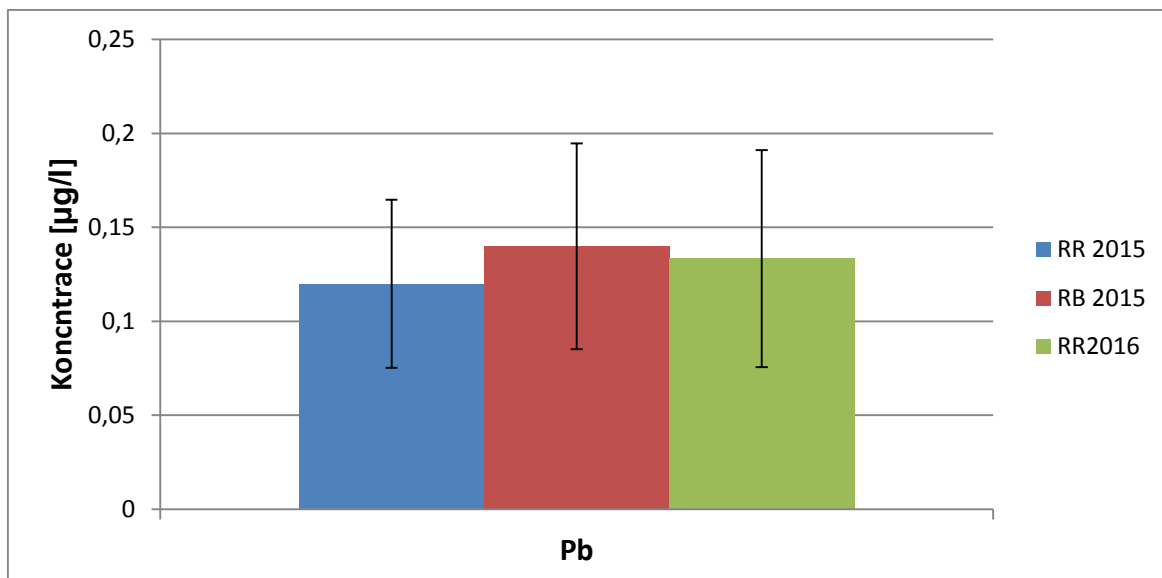
Dle mého názoru jsou zajímavé výsledky polokovu antimonu. Velmi podobné koncentrace byly naměřeny ve všech vzorcích klasicky pěstovaného vína, zatímco u biovína je oproti těmto vzorkům koncentrace výrazně nižší. Dle mého názoru je to způsobeno ochrannými postřiky použitými na révu vinnou. Produkty ekologického zemědělství, kam řadíme i zkoumané biovíno Malverina, by neměly s těmito ochrannými chemickými prostředky přijít nijak do styku.



Obr. č. 21 Naměřené koncentrace barya ve vzorcích vín

Naměřená koncentrace barya odpovídá i jeho výskytu v přírodě, které není nikterak hojné, ale na druhou stranu ani poměrně vzácné. V měřených vzorcích vína se jeho koncentrace pohybovaly od 21 až 27 $\mu\text{g.l}^{-1}$.

Olovo je těžký toxický kov, který byl detekován ve třech vzorcích měřených vín a to ve vzorku RR 2015, kdy bylo stanoveno na 0,12 $\mu\text{g.l}^{-1}$, u vzorku RB 2015 na 0,14 $\mu\text{g.l}^{-1}$ a následně u RR 2016 odpovídá koncentraci 0,13 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Tyto koncentrace nejsou nikterak vysoké a neměly by ovlivňovat zdraví konzumentů.



Obr. č. 22 Naměřené koncentrace olova ve vzorcích vín

ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo stanovení dvaceti kovových iontů ve vzorcích vína pomocí instrumentální analytické metody hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Do analýzy byly zahrnuty kovy alkalických zemin, přechodné kovy, nepřechodné kovy a některé polokovy, které byly měřeny v šesti reprezentativních vzorcích vína.

Sledovány byly odrůdy vína Rulandského bílého a Ryzlinku rýnského, roč. 2015, 2016, pocházejících z vinařství Rochůz. U těchto druhů bílých vín byl znám také jejich postříkový plán. Dále byl sledován vzorek odrůdy Veltlínského zeleného a biovína Malverina, kde se předpokládalo, že koncentrace kovových prvků bude menší, než je tomu u ostatních vzorků vín. Předpoklad vychází z toho, že produkty ekologického zemědělství nebudou ošetřovány pesticidy či jinými chemickými prostředky, které se běžně používají pro ochranu rostlin.

Před měřením vzorků na hmotnostním spektrometru s ICP – Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS byla provedena jejich optimalizace pomocí minerálního rozkladu v mikrovlnném laboratorním systému MLS 1200 mega.

Po provedení analýzy a zpracování výsledků mohou zkonstatovat, že ve vínech Rulandského bílého a Ryzlinku rýnského byly nalezeny vyšší koncentrace hliníku, než ve Veltlínském zeleném a v biovínu Malverina. Tuto skutečnost můžeme zdůvodnit tím, že vína byla pěstována na odlišném geologickém podloží. Obsahy hliníku, který řadíme mezi půdní makroprvky, jsou v rozdílných lokalitách různé. A také víme, že vinná réva vín, kde byla naměřena vyšší koncentrace tohoto prvku, byla během růstu ošetřována pesticidy, které hliník obsahují. Mým názorem tedy je, že i hnojení se mohlo na výsledné koncentraci hliníku v těchto dvou vzorcích vínech odrazit. Dále byla v těchto vínech zaznamenána zvýšená koncentrace mědi a zinku. Navrhla bych tedy výrobci vín, aby byl zvýšen počet čiření při technologickém procesu výroby vína, a to z důvodu, že čiření odstraňuje některé kovové prvky z vín. Za zvýšenou koncentraci zinku může pravděpodobně také použitý pesticid, který v sobě tento prvek nese.

Dle výsledků hodnotím, že tato vína pocházející z vinařství Rochůz neobsahují takové koncentrace kovů, které by mohly negativně ovlivnit zdraví člověka a jsou tedy naprosto bezpečným produktem.

Taktéž víno Veltlínské zelené a biovíno Malverina jsou z hlediska koncentrace kovových prvků naprosto v pořádku. Přičemž v biovínu byly koncentrace ve většině případů prvků opravdu nižší, předpoklad byl tedy analýzou ověřen.

Závěrem bych chtěla podotknout, že ani v jednom z analyzovaných vzorků vín nebyla nalezena taková koncentrace měřeného kovového prvku, která by překročila limit určený legislativou. Dle mého názoru by se celkové chemické složení vín, stopová analýza a tím i ověřování jeho autenticity mělo hlídat během průběhu jeho výroby a produkce. Takto bude zajištěno, že se k zákazníkovi dostane vždy kvalitní a bezpečný produkt, který neohrozí jeho zdraví.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] ANASTASIU, AE., BRATU, A., MIHALACHE, M., HANGANU, A., CHIRA, N., ROȘCA, S.: *Comparative study of juices and wines obtained from forest fruits and grapes using H – NMR spectroscopy*, Faculty of Applied Chemistry and Materials Science, University Politehnica of Bucharest and “Costin D. Nenitzescu” Organic Chemistry Department, Bucharest, Romania, 2015, ISSN 1454 – 2331.
- [2] PAVLOUŠEK, P., BUREŠOVÁ, P.: *Vše co byste měli vědět o víně...a nemáte se koho zeptat*, první vydání 2015, Praha, Grada Publishing a.s., ISBN 978 – 80 – 247 – 4351 – 6.
- [3] FIALKOVÁ, B.: *Enologie a odborná degustace*, Vysoká škola hotelová v Praze, druhé vydání, Praha, 2005, ISBN 80 – 86578 – 53 – 4.
- [4] MORENO – ARRIBAS, M. V., POLO, C.: *Wine Chemistry and Biochemistry*, 1st ed., Springer, New York, 2009, ISBN 978 – 0 – 387 – 74118 – 5.
- [5] JACKSON, Ronald S.: *Wine science: principles and applications*, 3rd ed. Amsterdam: Elsevier/Academic Press, 2008. ISBN 01 – 237 – 3646 – 3.
- [6] JACKISCH, P.: *Modern Winemaking*, Cornell University Press, 1985, ISBN 08 – 014 – 14 – 55 – 5.
- [7] MICHLOVSKÝ, M.: *Lexikon chemického složení vína*, první vydání, 2014, Rakvice, ISBN 978 – 80 – 905319 – 2 – 5.
- [8] Zákon č. 321/2004 Sb. Zákon o vinohradnictví a vinařství a o změně některých souvisejících zákonů (zákon o vinohradnictví a vinařství).
- [9] MATO, I., SUARÉZ – LEQUE, S., HUIDOBRO, J.F.: *Review of the Analytical Methods to Determine Organic Acids in grape juices and wines*, 2005, 1175 – 1188.
- [10] Víno a zdraví, online:
http://www.vinoazdravi.cz/index.php?soubor=latkove_slozeni_vina
- [11] JACKSON, R.S.: *Wine Science*, Elsevier, 2000, ISBN 978 – 0 – 12 – 379062 – 0.
- [12] KELLNER, V., ČEJKA, P., FRANTÍK, F., PRŮŠA, K.: *Kovové kationty ve víně*, Kvasný průmysl, roč. 31/1985 – č.3.
- [13] DIVIŠ, P.: *Co nám mohou kovy říci o víně*. Chempoint, Vědci pro průmysl a praxi online: <http://www.chempoint.cz/co-nam-mohou-kovy-rici-o-vine>

- [14] EPA, Pollutants and Toxics, online: <https://www.epa.gov/>
- [15] ARNIKA, online: <http://arnika.org/>
- [16] IBANEZ, J.G., CARREON ALVAREZ, A., BARCENA – SOTO, M., CASILLAS, N.: *J. Food Comp. Anal.* 21, 2008.
- [17] SUN, D.W.: *Modern techniques for food authentication*, 1sted, Amsterdam, Elsevier, Academic Press, 2008, ISBN 978-012-3740-854.
- [18] GRINDLAY, G., MORA, J., GRAS, L., DE LOOS-VOLLEBREGT, M.T.: *Atomic spectrometry methods for wine analysis: a critical evaluation and disoussion of recent applications*, University of Alicante, Spain, 2011.
- [19] NAUGHTON, DP., PETROZCI, A.: *Heavy metal ions in wine : metal analysis of target hazard quotients reveal health risk*, Chemistry Central Journal, 2008, Springer.
- [20] online: <http://www.wineland.co.za/the-impact-on-health-of-heavy-metals-in-wine/>
- [21] online: <https://mojelahve.cz/clanek/arsen-ve-vine-limity-jak-se-do-vina-dostava-a-jaka-zdravotni-rizika>
- [22] HAJDUČKOVÁ, I.: *Stanovení výskytu toxických prvků ve vínech*, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Diplomová práce 2012/2013.
- [23] USGS, science for a changing world:
online: <https://crustal.usgs.gov/laboratories/icpms/intro.html>
- [24] LUYKX, Dion M.A.M. a Saskia M. VAN RUTH. An overview of analytical methods for determining the geographical origin of food products. *Food Chemistry*, Volume 107, Issue 2, 15 March 2008, Pages 897–911.
- [25] MESTEK, O., *Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem – pracovní text*, Vysoká škola chemicko – technologická v Praze, Ústav analytické chemie, Praha.
- [26] AGILENT TECHNOLOGIES, ICP – MS *Inductively coupled plasma mass spectrometry: A primer*, 2005, 5989 – 3526 EN.
- [27] THOMAS, R.: *Practical guide to ICP – MS*, CRC Press, Boca Raton, 2007.

- [28] HILL, S.J.: *Inductively coupled plasma spectrometry and its applications*, Blackwell publishing, Oxford, 2007.
- [29] MIHALJEVIČ, M., STRNAD, L., ŠEBEK, O.: *Využití hmotnostní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem v geochemii*, Chemické listy, Chem. Listy 98, 123 – 130 2004.
- [30] Metrologická terminologie, online:
://www.sekk.cz/terminologie/Text/Terminologie.htm
- [31] ZBÍRAL, J.: *Analýza rostlinného material: Jednotné pracovní postupy*, 1. vydání Praha: SKZÚZ Brno, 1995.
- [32] KOLIHOVÁ, D., SZÁKOVÁ, J.: *Atomová absorpční spektrometrie: Příprava vzorků rostlinného původu a půd pro stanovení metodou AAS*, Spektroskopická společnost Jana Marka Marci, 2000.
- [33] MADER, P., ČURDOVÁ E.: *Metody rozkladu biologických materiálů pro stanovení stopových prvků*, Eurochem.
online: http://archiv.eurochem.cz/polavolt/anorg/priprava_vzorku/mader_curdova.htm
- [34] MESTER, ZOLTAN, STURGEON R. E.: *Sample preparation for trace element analysis* 1st ed. Boston, Elsevier, Comprehensive analytical chemistry, 2003, ISBN 04 – 445 – 1101 – 6.
- [35] MORENO, I.M., GONZÁLEZ-WELLER, D., GUTIERREZ, V., MARINO, M., CAMEÁN, A. M., GONZÁLEZ, A. G., HARDISSON A.: *Determination of Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Sr and Zn in red wine samples by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy: Evaluation of preliminary sample treatments*. Microchemical Journal, 2008, roč. 88, č. 1. ISSN 0026265x.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

ICP - MS	Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
OIV	Mezinárodní organizace pro révu a víno
CNS	Centrální nervová soustava
AAS	Atomová absorpční spektrometrie
AES	Atomová emisní spektrometrie
ICP – AES	Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
IR	Infračervená spektrometrie
NMR	Nukleární magnetická rezonance
GC	Plynová chromatografie
ET – AAS	Elektrotermická atomová absorpční spektrometrie
F – AAS	Plamenová atomová absorpční spektrometrie
HG – AFS	Hydridová atomová fluorescenční spektrometrie
XRF	Rentgenová fluorescence
EPA	Environmental protection agency
JAR	Jihoafrická republika
USA	Spojené státy americké
VUT	Vysoké učení technické
U/V	Napětí/amplitudy
MW	Mikrovlnná mineralizace
UV	Ultrafialová mineralizace
CCT	Collision cell technology
RR 2015	Ryzlink rýnský ročník 2015
RR 2016	Ryzlink rýnský ročník 2016
RB 2015	Rulandské bílé ročník 2015

RB 2016 Rulandské bílé ročník 2016

BIO Biovíno Malverina

VZ Veltlínské zelené

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. č. 1 Fischerova projekce - vzorec glukózy a fruktózy

Obr. č. 2 Atomové spektrální techniky využívané pro elementární analýzu vína

Obr. č. 3 Schéma ICP – MS

Obr. č. 4 Vinice Mařatice

Obr. č. 5 Vinice v obci Polešovice

Obr. č. 6 Naměřené koncentrace hořčíku ve vzorcích vín

Obr. č. 7 Naměřené koncentrace hliníku ve vzorcích vín

Obr. č. 8 Naměřené koncentrace vápníku ve vzorcích vín

Obr. č. 9 Naměřené koncentrace titanu ve vzorcích vín

Obr. č. 10 Naměřené koncentrace vanadu ve vzorcích vín

Obr. č. 11 Naměřené koncentrace chromu ve vzorcích vín

Obr. č. 12 Naměřené koncentrace manganu ve vzorcích vín

Obr. č. 13 Naměřené koncentrace železa ve vzorcích vín

Obr. č. 14 Naměřené koncentrace mědi ve vzorcích vín

Obr. č. 15 Naměřené koncentrace niklu ve vzorcích vín

Obr. č. 16 Naměřené koncentrace zinku ve vzorcích vín

Obr. č. 17 Naměřené koncentrace rubidia ve vzorcích vín

Obr. č. 18 Naměřené koncentrace molybdenu ve vzorcích vín

Obr. č. 19 Naměřené koncentrace cínu ve vzorcích vín

Obr. č. 20 Naměřené koncentrace antimonu ve vzorcích vín

Obr. č. 21 Naměřené koncentrace barya ve vzorcích vín

Obr. č. 22 Naměřené koncentrace olova ve vzorcích vín

SEZNAM TABULEK

Tab č. 1 Příklady polyatomických interferencí

Tab č. 2 Pesticidy použité k ochraně révy vinné

Tab č. 3 Přehled měřených kovových prvků

Tab č. 4 Parametry Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS

Tab č. 5 Naměřené koncentrace kovových prvků ve vzorcích vína

Tab č. 6 Naměřené koncentrace kovových prvků ve vzorcích vína

Tab č. 7 Naměřené koncentrace kovových prvků ve vzorcích vína

Tab č. 8 Naměřené koncentrace kovových prvků ve vzorcích vína

